

HENRIQUE CISLAGUI DA SILVA

DELINEAMENTO DE MISTURAS APLICADO A
FORMULAÇÕES CERÂMICAS MULTICOMPONENTES

FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

DELINEAMENTO DE MISTURAS APLICADO A
FORMULAÇÕES CERÂMICAS MULTICOMPONENTES

Dissertação submetida à Universidade Federal
de Santa Catarina para obtenção do grau de
mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Dachamir Hotza

Coorientador: Nilson Schwartz da Silva

Henrique Cislagui da Silva

FLORIANÓPOLIS, ABRIL DE 2006

Delineamento de Misturas Aplicado a Formulações Cerâmicas Multicomponentes

Por

Henrique Cislaguei da Silva

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Materiais**, área de concentração **Materiais Particulados** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador

Eng. Nilson Schwartz da Silva
Co-orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador do PGMAT

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi

Prof. Dr. Fernando Cabral

Prof. Dr. Sivaldo Leite Correia

Florianópolis, 7 de Abril de 2006

Silva, Henrique Cislagui da.

Delineamento de misturas aplicado a formulações cerâmicas multicomponentes. Henrique Cislagui da Silva – Florianópolis, 2006. 97 p.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

1. Delineamento de Misturas. 2. Cerâmicas Multicomponentes
3. Faiança. 4. Grês 5. Porcelana

Há plantas que crescem nas cidades, você me dirá,
pois seja, mas você é trigo e seu lugar é num campo de trigo...

Van Gogh

Com amor e muita gratidão a minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dachamir Hotza, pela forma segura e pronta disposição na condução deste trabalho.

Ao coorientador Nilson Schwartz da Silva, pela forma sábia como me auxiliou nos momentos de dúvida.

Aos professores do curso pelo aprendizado durante e após aulas.

A empresa T-cota Laboratório Cerâmico Ltda, pela confiança e apoio prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A minha esposa Vanessa, que sempre esteve presente, apoiando-me e motivando-me.

Aos meus pais e minha irmã que mesmo longe estiveram ao meu lado durante toda a minha caminhada.

Aos funcionários da empresa T-cota Laboratório Cerâmico, que sempre estiveram dispostos a ensinar e sanar dúvidas.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
RESUMO	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 PROCESSAMENTO CERÂMICO.....	4
2.1.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	5
2.1.2 LOUÇAS DE MESA.....	6
2.1.3 PORCELANAS ELÉTRICAS	7
2.2 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE MISTURAS.....	7
2.2.1 EXPERIMENTOS COM MISTURAS	8
2.2.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS COM MISTURAS	9
2.2.3 ANÁLISE DE EXPERIMENTOS	11
2.3 APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO DE ANÁLISE DE EXPERIMENTOS EM CERÂMICA	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	18
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	19
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS	21
3.4 PROCESSAMENTO DAS MASSAS.....	22
3.4.1 FAIANÇA	22
3.4.2 GRÊS	23
3.4.3 PORCELANA	24
3.5 ENSAIOS FÍSICOS	25
3.6 ANÁLISE E OBTENÇÃO DE MODELOS ESTATÍSTICOS.....	26
3.7 VERIFICAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DOS MODELOS	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 FAIANÇA	28
4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	28

MATÉRIA-PRIMA	29
4.1.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1.3 RESULTADO DAS MASSAS PROCESSADAS	32
4.1.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	34
4.1.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO	43
4.2 GRÊS	46
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	46
4.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
4.2.3 RESULTADO DAS MASSAS PROCESSADAS	50
4.2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	53
4.2.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO	62
4.3 PORCELANA	66
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	66
4.3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	68
4.3.3 RESULTADO DAS MASSAS PROCESSADAS	70
4.3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	73
4.3.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO	82
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS TIPOLOGIAS	86
5 CONCLUSÕES	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8. BIBLIOGRAFIA	95

LISTA DE FÍGURAS

Figura 2.1. Fluxograma geral mostrando as diferentes possibilidades de processamento cerâmico.....	4
Figura 2.2. Espaço experimental para processos com três variáveis.....	10
Figura 2.3: Resíduos deixados por um modelo linear $e_i = y_i - \hat{y}_i$	11
Figura 3.1. Fluxograma das etapas do trabalho.....	17
Figura 4.1: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para absorção de água.....	87
Figura 4.2: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para absorção de água.....	88
Figura 4.3: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para retração linear de queima.....	88
Figura 4.4: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para retração linear de queima.....	89
Figura 4.5: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para densidade aparente pós queima.....	90
Figura 4.6: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para densidade aparente pós queima.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Código de identificação das matérias-primas.....	19
Tabela 3.2: Parâmetros aplicados no processamento das matérias-primas.....	20
Tabela 3.3: Parâmetros de processamento para faiança.....	22
Tabela 3.4: Parâmetros de processamento para grês.....	23
Tabela 3.5: Parâmetros de processamento para porcelana.....	24
Tabela 4.1: Composição química das matérias-primas para faiança.....	28
Tabela 4.2: Caracterização física das matérias-primas destinadas a faiança.....	29
Tabela 4.3: Região de trabalho para faiança.....	30
Tabela 4.4: Delineamento experimental para faiança.....	31
Tabela 4.5: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de faiança.....	32
Tabela 4.6: Resultados de retração linear e absorção de água de cada uma das formulações queimadas em 4 temperaturas diferentes, para faiança.....	33
Tabela 4.7: Densidade aparente pós-queima para cada uma das formulações nas 4 temperaturas de queima.....	34
Tabela 4.8: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.....	35
Tabela 4.9: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1080°C).....	36
Tabela 4.10: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1100°C).....	36
Tabela 4.11: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1120°C).....	37
Tabela 4.12: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1140°C).....	37
Tabela 4.13: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1080°C).....	38
Tabela 4.14: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1100°C).....	38
Tabela 4.15: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1120°C).....	39
Tabela 4.16: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1140°C).....	39
Tabela 4.17: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1080°C).....	40
Tabela 4.18: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1100°C).....	40
Tabela 4.19: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1120°C).....	41
Tabela 4.20: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1140°C).....	41
Tabela 4.21: Ajuste do modelo linear a deformação pirolástica.....	42
Tabela 4.22: Ajuste do modelo linear a resistência mecânica pós queima.....	43

Tabela 4.23: Formulações para verificação da capacidade preditiva do modelo linear para faiança.....	44
Tabela 4.24: Comparação entre valores previstos e medidos para formulação F-V1.....	44
Tabela 4.25: Comparação entre valores previstos e medidos para formulação F-V2.....	45
Tabela 4.26: Composição química das matérias-primas para grês.....	46
Tabela 4.27: Caracterização física das matérias-primas destinadas ao grês.....	47
Tabela 4.28: Região de trabalho para grês.....	48
Tabela 4.29: Delineamento experimental para grês.....	49
Tabela 4.30: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de grês processadas.....	50
Tabela 4.31: Resultados de retração linear e absorção de água para as massas de grês.....	51
Tabela 4.32: Resultados densidade aparente pós-queima para as massas de grês.....	52
Tabela 4.33: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.....	53
Tabela 4.34: Ajuste do modelo linear a resistência mecânica a flexão a seco.....	54
Tabela 4.35: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1150°C).....	55
Tabela 4.36: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1165°C).....	56
Tabela 4.37: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1180°C).....	56
Tabela 4.38: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1195°C).....	56
Tabela 4.39: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1150°C).....	58
Tabela 4.40: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1165°C).....	58
Tabela 4.41: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1180°C).....	59
Tabela 4.42: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1195°C).....	59
Tabela 4.43: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1150°C).....	60
Tabela 4.44: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1165°C).....	60
Tabela 4.45: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1180°C).....	61
Tabela 4.46: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1195°C).....	61
Tabela 4.47: Ajuste do modelo linear a deformação pirolástica queimada a 1180°C.....	62
Tabela 4.48: Massas para verificação da capacidade preditiva dos modelos para grês.....	63
Tabela 4.49: Resultados massa de verificação G-V3.....	64
Tabela 4.50: Resultados massa de verificação G-V4.....	65
Tabela 4.51: Composição química das matérias-primas para porcelana.....	66
Tabela 4.52: Caracterização física das matérias-primas destinadas a porcelana.....	67
Tabela 4.53: Região de trabalho para porcelana.....	68

Tabela 4.54: Delineamento experimental para porcelana.....	69
Tabela 4.55: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de porcelana.....	70
Tabela 4.56: Resultados de retração linear e absorção de água para as massas destinadas a porcelana queimadas em 4 temperaturas diferentes, para porcelana.....	71
Tabela 4.57: Densidade aparente pós-queima para as massas destinadas a porcelana nas 4 temperaturas de queima, para porcelana.....	72
Tabela 4.58: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.....	73
Tabela 4.59: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1180°C).....	74
Tabela 4.60: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1200°C).....	74
Tabela 4.61: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1220°C).....	75
Tabela 4.62: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1240°C).....	75
Tabela 4.63: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1180°C).....	76
Tabela 4.64: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1200°C).....	77
Tabela 4.65: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1220°C).....	77
Tabela 4.66: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1240°C).....	78
Tabela 4.67: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1180°C).....	79
Tabela 4.68: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1200°C).....	79
Tabela 4.69: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1220°C).....	80
Tabela 4.70: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1240°C).....	80
Tabela 4.71: Modelo ajustado para resistência mecânica pós-queima (1240°C).....	81
Tabela 4.72: Modelo ajustado para deformação pirolástica (1240°C).....	82
Tabela 4.73: Massas para verificação da capacidade preditiva dos modelos para porcelana.....	83
Tabela 4.74: Resultados massa de verificação P-V5.....	84
Tabela 4.75: Resultados massa de verificação P-V6.....	85
Tabela 4.76: Valores de R^2 para densidade aparente a seco.....	86
Tabela 4.77: Variação da significância do modelo (P) para densidade aparente a seco.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Dap	densidade aparente
e_i	erro aleatório referente à i -ésima observação
F-V1	formulação de verificação para faiança 1
F-V2	formulação de verificação para faiança 2
G-V1	formulação de verificação para grês 1
G-V2	formulação de verificação para grês 2
i	i -ésimo componente de uma mistura
ITC	Instituto de Tecnologia Cerâmica
P	nível descritivo de significância baseado num teste F
P-V1	formulação de verificação para porcelana 1
G-V2	formulação de verificação para porcelana 2
q	número de vértices de um simplex
$(q-1)$	número de dimensões de uma simplex
RMF	resistência mecânica a flexão
R^2	coeficiente de determinação
x	variáveis de controle de um processo
y	variáveis de resposta de um processo

COM LETRAS GREGAS

α	nível de significância
----------	------------------------

RESUMO

A metodologia de experimentos com misturas apresenta-se como uma alternativa para o estudo e otimização de formulações cerâmicas. Através da aplicação desta metodologia pode-se avaliar o comportamento das matérias-primas em mistura, conhecendo-se assim sua real função em uma formulação.

Esta metodologia é principalmente adotada em estudos onde o número de matérias-primas é menor que quatro. Isto dificulta sua utilização a nível industrial onde algumas vezes trabalha-se com até dez matérias-primas em uma mesma formulação.

Para comprovar-se a viabilidade de aplicação desta metodologia em sistemas complexos compostos por grande quantidade de matérias-primas esta é avaliada neste trabalho.

Aplicou-se a metodologia a três sistemas: faiança, grês e porcelana. Estes foram escolhidos devido a diferenças de propriedades, matérias-primas e reações durante o processamento, principalmente durante a queima.

O número de matérias-primas em cada sistema variou entre 8 e 10 e avaliou-se a aplicação da metodologia no estudo de propriedades de produto como resistência mecânica pós-queima e absorção de água e a parâmetros de processo como a densidade aparente a seco.

De maneira geral, os modelos matemáticos lineares adotados ajustaram-se bem às propriedades estudadas, apresentando uma alta qualidade preditiva e a possibilidade de avaliar-se o comportamento de cada material em misturas.

ABSTRACT

The methodology of experiments with mixtures if it presents as an alternative for the study and optimization of ceramic formulations. Through the application of this methodology the behavior of the raw materials can be evaluated in mixture, being known like this your real function in a formulation.

This methodology is adopted mainly in studies where the number of raw materials is smaller than four. This hinders your use at industrial level where he sometimes works her with until ten raw materials in a same formulation.

To be proven the viability of application of this methodology in complex systems composed by great amount of raw materials this it is evaluated in this work.

The methodology was applied to three systems: faiança, grês and porcelain. These were chosen due to differences of properties, raw materials and reactions during the processing, mainly during it burns her.

The number of raw materials in each system varied between 8 and 10 and the application of the methodology was evaluated in the study of product properties as mechanical resistance and absorption of water and to process parameters as the apparent density the dry.

In a general way, the lineal mathematical models adopted were adjusted well to the studied properties, presenting a high quality of prediction and the possibility of evaluating the behavior of each material in mixtures.

1. INTRODUÇÃO

A busca das indústrias do setor cerâmico em suprir as necessidades dos consumidores por produtos de alta qualidade e baixo custo leva a um freqüente desenvolvimento de formulações cerâmicas.

Os principais fatores que fazem uma formulação ser desenvolvida estão ligados ao:

- Surgimento de novos produtos no mercado;
- Necessidade da empresa de melhorar ou eliminar problemas de produtos já em comercialização;
- Substituição de uma matéria-prima por outra de menor custo ou mais próxima da empresa;
- Necessidade do uso mais racional de matérias-primas de elevado custo ou com reservas escassas;
- Alterações nas características das matérias-primas ou esgotamento das jazidas;
- Alterações no processo produtivo das empresas;

Diversas são as metodologias que podem ser aplicadas na etapa de desenvolvimento de uma formulação cerâmica. A mais freqüentemente utilizada por profissionais do setor está baseada na experiência do formulador. Muitas vezes o formulador leva em consideração o comportamento aditivo das matérias-primas. De acordo com esta metodologia, as matérias-primas comportariam-se em mistura da mesma maneira que quando puras. Porém, nem sempre é verdade, já que em mistura temos combinações e reações que não ocorrem com o material puro. Um bom exemplo deste comportamento pode-se observar no talco, matéria-prima que quando queimada pura apresenta-se extremamente inerte. Já quando queimada na presença de feldspatos forma grande quantidade de fase líquida a aproximadamente 1000°C (eutéticos). Devido a este comportamento não aditivo torna-se difícil prever o comportamento da matéria-prima em uso e realizar a otimização das formulações. Esta metodologia pode requerer grande número de experimentos com gasto de tempo, de equipamentos, de materiais e de recursos humanos.

Uma metodologia alternativa que aos poucos vem se difundindo, principalmente no meio acadêmico, baseia-se na utilização de métodos estatísticos aplicados no delineamento, avaliação e otimização de experimentos. A metodologia de delineamento

estatístico avalia o comportamento das matérias-primas em mistura. Através dela pode-se conhecer a ação de cada matéria-prima e com isso realizar estudos visando à compreensão dos mecanismos envolvidos nas reações otimizando as formulações, obtendo as que apresentarem melhor desempenho associados ao baixo custo, utilização racional das matérias-primas e robustez.

A grande maioria dos trabalhos publicados utilizando delineamento estatístico de misturas utilizou o número de variáveis de controle (matérias-primas) igual a três ou no máximo quatro [Correia, 2003; Gomes, 2004 e Boschi, 2004]. Esta quantidade facilita a interpretação dos dados, a visualização e otimização gráfica dos experimentos, mas muitas vezes inviabiliza a aplicação no desenvolvimento de massas destinadas a indústria, uma vez que encontramos com bastante frequência formulações industriais com 7 a 10 matérias-primas.

O aumento do número de matérias-primas gera um aumento da dificuldade de interpretação dos dados e em parte impossibilita a avaliação gráfica do experimento. Outro empecilho pode ser o grande número de formulações a serem realizadas quando estamos trabalhando com modelamentos complexos como o quadrático. Para exemplificar, em um experimento com 7 matérias-primas utilizando-se um modelo linear o número de formulações deve ser de no mínimo 7, já para o modelo quadrático completo este número aumenta para no mínimo 28. Assim, deve-se focar os estudos no sentido de aplicar esta metodologia avaliando-se qual o menor número possível de formulações a serem realizadas, isto é, obter o máximo de informações aplicando o modelo mais simples possível. Sabe-se também que a redução no número de formulações resulta em uma redução na qualidade das respostas obtidas. Logo, deve-se estipular quais reduções poderão ser realizadas sem grandes perdas, já que quanto menor for o número de provas mais rápida e econômica será a resposta.

Freqüentemente, as empresas do setor cerâmico não trabalham apenas com uma tipologia de produto. Diferenças entre tipologias geram diferenças na complexidade das reações principalmente durante a queima. Estas diferenças de complexidade poderão representar a necessidade de trabalhar-se com maior número de formulações e modelos mais complexos, assim deve-se levar em consideração a tipologia de produto com a qual trabalhar-se-á .

Diante do observado, este trabalho visa a aplicação da metodologia de delineamento estatístico de misturas em três sistemas cerâmicos de diferentes características: um com grande formação de fase líquida durante a queima, um sem fase

líquida e outro sistema intermediário. O número de matérias-primas utilizadas em cada experimento será próximo ao que se usa industrialmente, aplicando-se um modelo linear, por ser o mais simples e econômico.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a aplicação do delineamento estatístico de misturas no estudo e otimização de formulações cerâmicas, com número de matérias-primas, propriedades e condições de processamento semelhantes aos utilizados nas indústrias do setor.

São objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar o ajuste do modelo linear aos dados experimentais de propriedades tecnológicas de interesse dos produtos faiança, grês e porcelana em função da composição;
- Avaliar a capacidade preditiva do modelo linear para faiança, grês e porcelana, levando-se em conta as faixas de temperatura utilizadas;
- Fazer uma análise comparativa da adequação e capacidade preditiva dos modelos para as três tipologias estudadas, variando-se a temperatura de queima.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSAMENTO CERÂMICO

De acordo com Reed [1995, p.12], a produção de um produto depende de fatores materiais e não materiais como a economia do mercado consumidor, resposta dos consumidores, tolerâncias dimensionais do produto, acabamento superficial, qualidade aparente e processo produtivo.

Diversas são as rotas produtivas que podem ser empregadas para a obtenção de produtos cerâmicos, as quais variam segundo o produto que se deseja obter. Na Figura 2.1 é mostrado um fluxograma geral com as diferentes possibilidades de rotas produtivas aplicadas no processamento cerâmico.

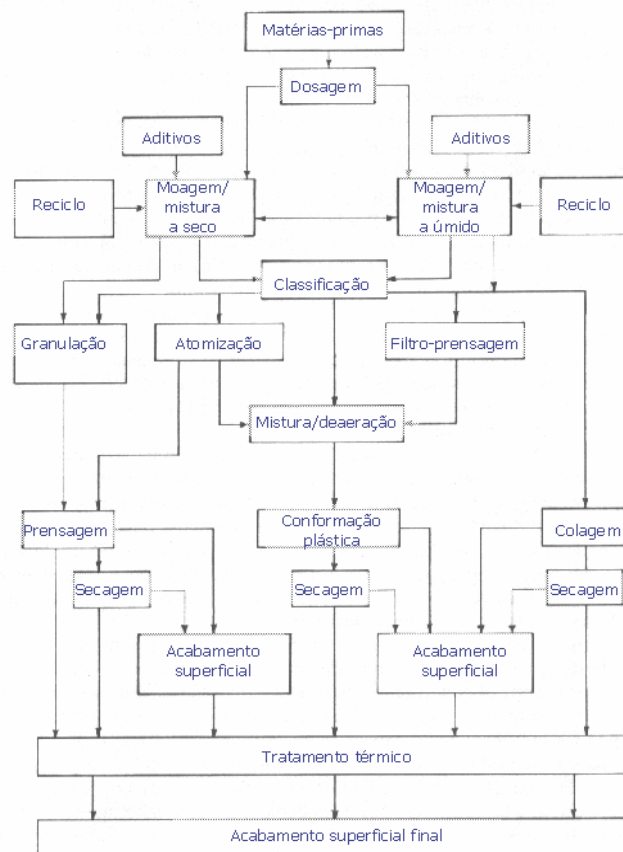


Figura 2.1: Fluxograma geral mostrando as diferentes possibilidades de processamento cerâmico. [Reed 1995, p.12]

As tipologias de produto avaliadas neste trabalho terão sua rota produtiva bem como suas características descritas a seguir.

2.1.1 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

De acordo com Barba et al. [1997, p.17], revestimentos cerâmicos são peças constituídas normalmente por um suporte, de natureza argilosa e porosidade variada, com ou sem recobrimento, de natureza essencialmente vítrea. Apresentam aplicações no revestimento de pisos e paredes, interiores ou exteriores.

Na atualidade, a produção de revestimentos se caracteriza por uma ampla diversidade tanto de forma, como em suas características técnicas (absorção de água, resistência mecânica, resistência a abrasão do vidro entre outras) e decorativas.

O grês, segundo norma NBR 13817 [1997], enquadra-se no grupo Bib, ao qual pertencem placas cerâmicas esmaltadas produzidas por prensagem com absorção de água entre 0,5% e 3,0%. Sua principal aplicação é o revestimento de pisos.

As principais características que podem ser atribuídas ao grês são as seguintes:

- estabilidade dimensional;
- porosidade entre 0,5% e 3,0% (expressa pela absorção de água);
- valores de módulo de ruptura do produto queimado acima de 30 MPa;

De acordo com Emiliani e Corbara [2001, p.700], as matérias-primas aplicadas na produção de grês basicamente são argilas ilito-cauliníticas, fundentes (feldspatos) e quartzo. Os principais parâmetros de processo que determinam as características do produto são relativos a granulometria, prensagem e queima.

A moagem tem por objetivo ajustar o tamanho de partículas e realizar uma homogeneização das matérias-primas. A moagem via úmida é realizada em moinhos de bolas contínuos ou descontínuos até o material atingir resíduo específico.

De acordo com Oliveira [2000], na atomização realiza-se a evaporação parcial da água da barbotina concomitantemente com a formação de aglomerados esféricos necessários para uma adequada prensagem. Após a atomização a granulometria deve estar concentrada entre 425 e 180 μm .

Segundo Emiliani e Corbara [2001, p.700], a prensagem é realizada em prensas hidráulicas, garantindo constância na pressão aplicada a fim de conseguir-se uma boa

compactação, favorecendo a queima e permitindo eliminação de gases formados durante a queima. Normalmente as pressões aplicadas estão entre 24,5 e 34 MPa.

A queima atualmente é em ciclo único em fornos a rolos, segundo tempo e temperatura que devem ser adaptadas ao material que se está trabalhando. Os ciclos mais frequentes estão entre 45 e 60 minutos com temperaturas entre 1100°C e 1200°C.

2.1.2 LOUÇAS DE MESA

Louças de mesa basicamente são divididas em duas tipologias, a faiança e a porcelana. Em termos de processamento, ambas seguem praticamente as mesmas etapas, havendo modificações nas matérias-primas e nos parâmetros aplicados.

Segundo Emiliani e Corbara [2001 p.645], a faiança se identifica como uma tipologia que após a queima apresenta corpo levemente colorido, com cores que vão do bege ao rosado, com alta absorção de água podendo chegar a 25%, recoberto com esmaltes e/ ou engobes.

Normalmente, utilizam-se materiais com baixos teores de óxido de ferro devido à cor clara após a queima. Na faiança, são usadas basicamente argilas com pequenos percentuais de feldspatos, calcita, dolomita e talco.

A faiança pode ser conformada por colagem, conformação plástica (*roller*) ou prensagem isostática. A técnica de prensagem isostática assegura alta produtividade e qualidade ao produto.

A moagem via úmida é realizada com barbotina de densidade próxima a 1,6 g/cm³. Após atingir-se tamanho de partícula adequado, realiza-se a secagem em atomizador até umidade entre 5% e 8%, dependendo das características da massa. Para facilitar a conformação, trabalha-se com pequena quantidade (0,5 – 1,2%) de ligante/plastificante na massa.

As pressões normalmente aplicadas são da ordem de 30 MPa.

Utiliza-se a biqueima para obtenção dos produtos. Primeiro queima-se a base com temperaturas próximas a 1100°C, realiza-se a esmaltação e em seguida queima-se o recobrimento em temperaturas abaixo da temperatura de queima da base.

2.1.3 PORCELANAS ELÉTRICAS

De acordo com Emiliani e Corbara [2001 p.761], porcelanas elétricas são utilizadas como isolantes para evitar a dispersão danosa de descargas elétricas. As características físicas e mecânicas das porcelanas elétricas são:

- absorção de água em volume: 0%;
- densidade mínima: 2,5 g/cm³;
- elevada resistência mecânica: 130 MPa
- elevado poder de isolante elétrico (resistividade: 10¹³ – 10¹⁵ Ωcm);

As porcelanas elétricas se dividem de acordo com sua composição em quartzosas, baixa alumina e alta alumina e apresentam características e aplicações distintas.

O delineamento estatístico será aplicado a aluminosas, que se caracterizam por apresentar entre 20 e 40% de alumina de granulometria bastante fina (3 – 5 µm). São utilizadas na fabricação de isoladores de alta tensão, por possuírem propriedades dielétricas adequadas e propriedades mecânicas superiores às das porcelanas que utilizam o quartzo [Chinelatto e Souza, 2004].

As peças são conformadas no estado plástico, via extrusão, e usinados no estado semi-seco. A queima é realizada em fornos descontínuos tipo campana ou mufla em temperaturas entre 1250°C e 1400°C.

2.2 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO DE MISTURAS

Segundo Montgomery [2003, p.268], experimentos são uma parte natural dos processos de tomada de decisão em ciência e em engenharia. Experimentos são aplicados quando se deseja obter informações de como as variáveis de resposta de um sistema irão variar em função das variações nas variáveis de controle.

Experimentos estatisticamente planejados permitem eficiência e economia no processo experimental. O uso de métodos estatísticos no exame dos dados resulta na objetividade científica no momento de realizar conclusões.

Os planejamentos experimentais aplicados mais freqüentemente são os fatoriais completos, fatoriais fracionados e delineamento de misturas. Na etapa de avaliação dos resultados dos experimentos, técnicas como a análise de variância (ANOVA) e a utilização de equações de regressão encontram larga aplicação.

Quando se deseja estudar e otimizar uma determinada variável de resposta em função de algumas variáveis de controle, pode-se utilizar a metodologia de superfície de resposta. Esta metodologia consiste na aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos visando a criação de uma superfície de resposta e através desta realiza-se a otimização de variável de interesse.

A metodologia adotada neste trabalho aplica algumas das ferramentas estatísticas citadas anteriormente, visando a explicação do comportamento das matérias-primas, otimização e previsão das variáveis de resposta em estudo. Esta metodologia é bastante semelhante à metodologia de superfície de resposta, porém como trabalhar-se-á com mais que três variáveis de controle, a superfície criada não será possível de ser visualizada.

Dado um processo ou sistema, com determinadas variáveis de controle, $x = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ e uma variável de resposta y , a metodologia normalmente consiste em:

- a) planejar um experimento que permita estimar uma equação de regressão;
- b) com os dados do experimento, estimar os parâmetros desta equação, avaliando a significância estatística da equação e de seus componentes;
- c) estudar o comportamento e otimizar a variável de resposta y .

2.2.1 EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Experimentos com misturas são tipos especiais de experimentos onde as variáveis de controle não são completamente independentes e seguem algumas restrições.

Segundo Cornell [2002, p.1], muitos produtos são formados pela mistura de duas ou mais matérias-primas. Alguns exemplos são:

1. Bolos, usando farinha, açúcar, água e gordura;
2. Concreto de construção, formado pela mistura de areia, água e uma ou mais misturas cimentícias;
3. Batida de frutas, constituída por sucos de melancia, abacaxi e laranja;
4. Filmes fotográficos, produzidos por uma mistura de sais de prata, solventes e estabilizadores;
5. Charutos, constituídos por tabaco curado, misturas turcas e tabaco processado;

Outro exemplo, que será o foco de nosso estudo são formulações cerâmicas, formadas freqüentemente por matérias-primas de origem mineral como argilas, feldspatos e quartzo.

Em cada um dos casos citados anteriormente, uma ou mais propriedades do produto são influenciadas pela mistura das matérias-primas e dependem da proporção em que cada uma encontra-se no produto. Por exemplo, ao dobrar-se a quantidade de cada ingrediente em um bolo, obtém-se um bolo duas vezes maior, de mesmo sabor que o feito com a metade de cada ingrediente. Já ao alterar-se a proporção de açúcar, obtém-se um bolo mais ou menos doce.

De acordo com Cornell [2002, p.4], em experimentos com mistura a resposta medida depende apenas da proporção de cada ingrediente presente na mistura e não do total da mistura.

Esta proporção que pode ser em volume, massa ou fração molar é não negativa, expressa na forma de fração da mistura e a soma deve ser igual a um. Apenas em alguns casos especiais onde se fixa um componente a soma é menor que a unidade. Para uma mistura de q componentes pode-se escrever

$$x_i \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{Equação 2.1}$$

e

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad \text{Equação 2.2}$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente.

De acordo com a Equação 2.1 a proporção de cada componente deve ser um valor não negativo e a Equação 2.2 o somatório de cada i -ésimo componente deve ser igual a unidade.

2.2.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS COM MISTURAS

De acordo com Barros Neto [1996, p.187], ao otimizar-se as propriedades de uma mistura mudando-se a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo a Equação 2.2.

Para uma mistura com 3 componentes, a Equação 2.2 reduz-se a $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. A região representada no espaço, obtida a partir de um experimento com mistura com q componentes é chamada *simplex*, o qual contém q vértices e $(q-1)$ dimensões. Assim o aumento do número matérias-primas aumenta a complexidade do *simplex* inviabilizando a visualização do mesmo. Para uma mistura com três componentes o *simplex* corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, que é mostrado na Figura 2.2.

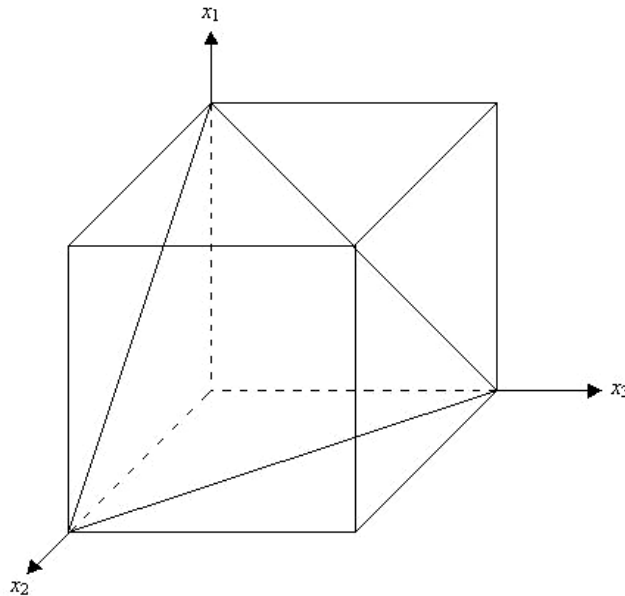


Figura 2.2: Espaço experimental para processos com três variáveis.

De acordo com Cornell [2002], as técnicas de seleção dos pontos experimentais basicamente utilizadas quando se trabalha com até três componentes são os arranjos *simplex*. Neste caso, os pontos experimentais são selecionados de forma uniformemente espaçada, incluindo frequentemente os vértices da figura. No arranjo *simplex-centróide*, além dos vértices é selecionado um ponto central ao arranjo. No arranjo *simplex* expandido, além dos pontos selecionados no *simplex-centróide*, também são selecionados pontos distribuídos pelo interior do *simplex*.

À medida que se aumenta a complexidade do arranjo utilizado, aumenta-se o número de provas a serem realizadas, porém as informações retiradas do experimento são mais completas. Outra possibilidade de arranjo experimental que é aplicado apenas quando o número de variáveis de controle é maior que três é o modelo algorítmico. Neste modelo são criados algoritmos baseados nas variáveis de controle e nas suas restrições. A partir destes algoritmos, é realizada a seleção dos pontos experimentais.

Busca-se através deste arranjo a minimização do número de provas e a eliminação ou redução da confusão entre termos de mesmo grau.

Restrição de regiões é a realização do experimento em apenas algumas regiões do espaço amostral possível. Uma variável de mistura pode variar entre 0 e 1, porém algumas matérias-primas possuem restrições quanto a suas quantidades em uma formulação. Por exemplo, seria impossível trabalhar-se com uma formulação com 100% de feldspato, pois esta não poderia ser conformada. Estas restrições devem ser levadas em consideração no momento do planejamento experimental.

2.2.3 ANÁLISE DE EXPERIMENTOS

A partir dos dados experimentais medidos e dada a forma do modelo necessita-se estimar o vetor de parâmetros β , de forma que o modelo se ajuste adequadamente aos dados.

De acordo com Barros Neto (1996, p. 135), um modelo ideal não deixaria nenhum resíduo, isto é, todas as suas previsões coincidiriam com dados experimentais. Normalmente isto não ocorre, devido a diferença entre os valores observados e os previstos como pode ser observado na Figura 2.3.

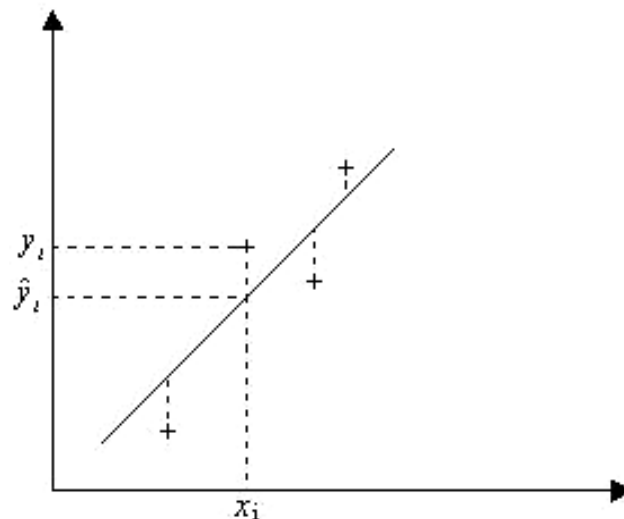


Figura 2.3: Resíduos deixados por um modelo linear $e_i = y_i - \hat{y}_i$.

O melhor ajuste será sem dúvida o que passar “mais perto” dos pontos experimentais, já que é impossível passar exatamente sobre todos eles. Em termos

práticos, “passar mais perto” significa minimizar a distância global dos pontos em relação à reta, isto é, minimizar de alguma forma o comprimento total dos segmentos verticais da Figura 2.3. Normalmente isso é feito localizando-se a reta de tal maneira que a soma dos quadrados desses resíduos seja mínima.

O método mais conhecido para ajuste de modelos é o dos mínimos quadrados (MQO), que busca o vetor β que minimiza a soma quadrática dos erros (Barbetta, 1998, p.21).

O vetor β é o resultado da operação matricial descrita na Equação 2.3:

$$\beta = (X'X)^{-1}X'y \quad \text{Equação 2.3}$$

O estimador β , além de ser não-viciado (seu valor coincide com o parâmetro que se deseja estimar), goza da seguinte propriedade conhecida como teorema de Gauss – Markov: dentre todos os estimadores não viciados, o estimador de mínimos quadrados é aquele que tem a menor variância, isto é, o mais eficiente.

Ao se estabelecer um modelo para a resposta, normalmente não se sabe, a priori, quais os termos que devem fazer parte do modelo. Por isto é comum realizar testes estatísticos sobre grupos de coeficientes ou sobre cada coeficiente individualmente. Os testes descritos a seguir pressupõem que todos os termos de erro seguem uma distribuição normal de probabilidade.

O teste mais geral é o teste F de análise de variância, que verifica a significância do modelo como um todo. A hipótese nula atesta que todos os coeficientes são nulos e, portanto, sua rejeição é fundamental para que se continue trabalhando em termos da família de modelos estabelecida e dos fatores de entrada selecionados. A estatística deste teste é dada pela Equação 2.4:

$$F_0 = \frac{SS_R / (p - 1)}{SS_E / (n - p)} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde:

p é o número de parâmetros do modelo;

n é o número de observações;

$SS_E = (y - X\beta)'(y - X\beta) = y'y - \beta'X'y$, isto é, a soma de quadrados devida ao erro e

$$SS_R = \beta'X'y - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)^2}{n}, \text{ ou seja, a soma dos quadrados devida a regressão;}$$

Sob a hipótese nula, F_0 tem distribuição F com $(p - 1)$ graus de liberdade no numerador e $(n - p)$ graus de liberdade no denominador. Logo, o teste rejeita a nula se F_0 exceder $F_{\alpha, p-1, n-p}$, onde α é o nível de significância adotado (por exemplo, $\alpha = 0,05$) e $F_{\alpha, p-1, n-p}$ é a correspondente abscissa da distribuição F .

Nas situações onde o experimento tem replicações torna-se possível realizar um teste estatístico para a falta de ajustamento. O teste baseia-se na decomposição da soma dos quadrados dos erros (SS_E) em erro puro (SS_{PE}) e falta de ajuste (SS_{LOF}). Sejam:

M o número de diferentes condições experimentais (níveis);

m o número de replicações;

$$n = Mm;$$

p o número de parâmetros do modelo;

\hat{y}_i ($i = 1, \dots, m$) o valor predito pela regressão em cada ponto experimental;

\bar{y}_i ($i = 1, \dots, m$) a média aritmética da resposta em cada ponto experimental;

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^m (y_{ij} - y_i)^2 \text{ e}$$

$$SS_{LOF} = m \sum_{i=1}^M (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$$

A estatística do teste é dada pela Equação 2.5

$$F_0 = \frac{SS_{LOF} / (M - p)}{SS_{PE} / (n - M)} \quad \text{Equação 2.5}$$

e o teste rejeita o modelo por falta de ajuste quando $F_0 > F_{\alpha, M-p, n-M}$.

A significância de grupos de coeficientes também pode ser avaliada por um teste F . Este teste é importante para se verificar, por exemplo, se existe necessidade de se considerar uma superfície de resposta quadrática. Nesta situação, considera-se no modelo os termos lineares e testa-se se os coeficientes dos termos quadráticos podem ser admitidos como nulos. Para testar a hipótese nula de que o vetor de parâmetros β_1 , com r elementos, pode ser nulo, dado que o vetor β_2 já esteja contemplado no modelo, aplica-se a estatística descrita na Equação 2.6:

$$F_0 = \frac{SS_R(\beta_1|\beta_2)/r}{SS_E/(n-p)} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde $SS_E(\beta_1|\beta_2)$ é o incremento na soma de quadrados devido à inclusão de β_1 . O teste rejeita a hipótese nula quando F_0 exceder $F_{\alpha, r, n-p}$.

Pode-se aplicar um teste mais específico que avalia a significância de cada termo do modelo, através de um teste t, sob a hipótese nula de que o valor do parâmetro é igual a 0. De acordo com Obermiller (1996), deve-se ter cuidado ao aplicar este teste em misturas devido ao alto grau de dependência que há entre as variáveis de controle.

A hipótese $H_0: \beta_j = 0$ versus $H_1: \beta_j \neq 0$, para algum $j = 1, \dots, p$, pode ser testada pela estatística mostrada na Equação 2.7.

$$t_0 = \frac{\beta_j}{\sqrt{\sigma^2 c_{jj}}} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde: c_{jj} é o elemento da diagonal de $(X'X)^{-1}$ correspondente ao elemento β_j e

$$\sigma^2 = SS_E/(n-p).$$

A hipótese nula é rejeitada quando t_0 exceder $t_{\alpha, n-p}$, onde α é o nível de significância adotado e $t_{\alpha, n-p}$ é a correspondente abscissa da distribuição t de Student com $(n-p)$ graus de liberdade.

Dado o ajuste de um modelo, é comum se avaliar a sua capacidade preditiva. Tradicionalmente isto é feito através do coeficiente de determinação R^2 , que fornece a proporção da variabilidade da resposta que pode ser explicada pelos fatores incluídos no modelo, admitindo correta sua forma. Este coeficiente pode é definido na Equação 2.8:

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad \text{Equação 2.8}$$

$$\text{Onde } SS_T = y'y - \frac{(\sum_{i=1}^a y_i)^2}{n}.$$

Este coeficiente pode variar de 0 a 1 e quanto mais próximo de 1 estiver melhor é a capacidade preditiva do modelo.

Para se levar em conta o custo de incluir termos adicionais, pode-se descontar os graus de liberdade perdidos com cada termo do modelo, resultando no coeficiente de determinação ajustado, dado pela Equação 2.9.

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{SS_e / (n - p)}{SS_t / (n - 1)} \quad \text{Equação 2.9}$$

Através do modelo ajustado, pode-se realizar a otimização da variável de resposta de interesse, isto é, obter a combinação de variáveis de controle que propiciará a melhor resposta do sistema o qual se está trabalhando com o menor custo.

A otimização de uma superfície de resposta é realizada de forma gráfica, já a otimização de uma equação de regressão é realizada de forma algébrica.

2.3 APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO DE ANÁLISE DE EXPERIMENTOS EM CERÂMICA

As técnicas de planejamento e análise de experimentos utilizando-se de ferramentas estatísticas vêm se desenvolvendo e sendo aplicadas em alguns estudos envolvendo materiais cerâmicos. Citaremos alguns exemplos de trabalhos.

Correia [2003] utilizou a metodologia de delineamento e otimização de misturas na formulação de massas cerâmicas triaxiais. Neste trabalho, devido ao número de matérias-primas utilizadas, realizou-se uma otimização gráfica das propriedades tratadas, como por exemplo plasticidade. Auxiliado por técnicas de caracterização química e microestruturais estudou-se o efeito da microestrutura nas propriedades finais do produto. Determinaram-se regiões ótimas de trabalho e combinações de matérias-primas a fim de obter-se massas adequadas a processos de prensagem e extrusão.

Gomes [2004] utilizou a metodologia no estudo do comportamento reológico de suspensões cerâmicas em função do tipo de defloculante utilizado. O delineamento de misturas foi aplicado a três componentes: uma argila, um feldspato e quartzo. Determinou-se qual matéria-prima apresenta maior influência no percentual de defloculante necessário para atingir-se a mínima viscosidade aparente, medida com

viscosímetro rotacional. Dois tipos de silicato de sódio anidros foram utilizados com razão em peso de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ igual a 1:3 e 3:3. O estudo conclui que o aumento na quantidade de argila causa um aumento no consumo de defloculante e ao aumentar-se a alcalinidade do silicato de sódio, se necessita de menores quantidades de defloculante para alcançar baixos valores de viscosidade.

Boschi e Zauberger [2004 e 2005] fazem uma análise crítica, em duas partes, a respeito da aplicação da metodologia no estudo e otimização de massas para porcelanato queimado em ciclo rápido. O delineamento foi aplicado na mistura de três matérias-primas, uma argila, um caulim e um agalmatolito. As matérias-primas foram combinadas e foram avaliadas propriedades a seco e pós-queima das massas de porcelanato. Concluiu-se no trabalho que os resultados experimentais não permitiram a obtenção de modelos para descrever adequadamente as variações das respostas de interesse, porém com os experimentos realizados identificaram-se formulações com características do produto desejado.

Estes trabalhos apresentam uma limitação no que diz respeito à aplicação em escala industrial, uma vez que o número de matérias-primas, três ou quatro, é pequeno em comparação a formulações industriais que apresentam em alguns casos até dez matérias-primas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais que fazem parte deste trabalho foram realizados nos laboratórios da empresa T-cota Engenharia de Materiais Cerâmicos, situada em Tijucas/SC, juntamente com o Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As análises químicas de fluorescência de raios X foram realizadas junto ao Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat), situado em Criciúma/SC.

As etapas que compõem este trabalho são apresentadas no fluxograma mostrado na Figura 3.1 e descritas neste capítulo.

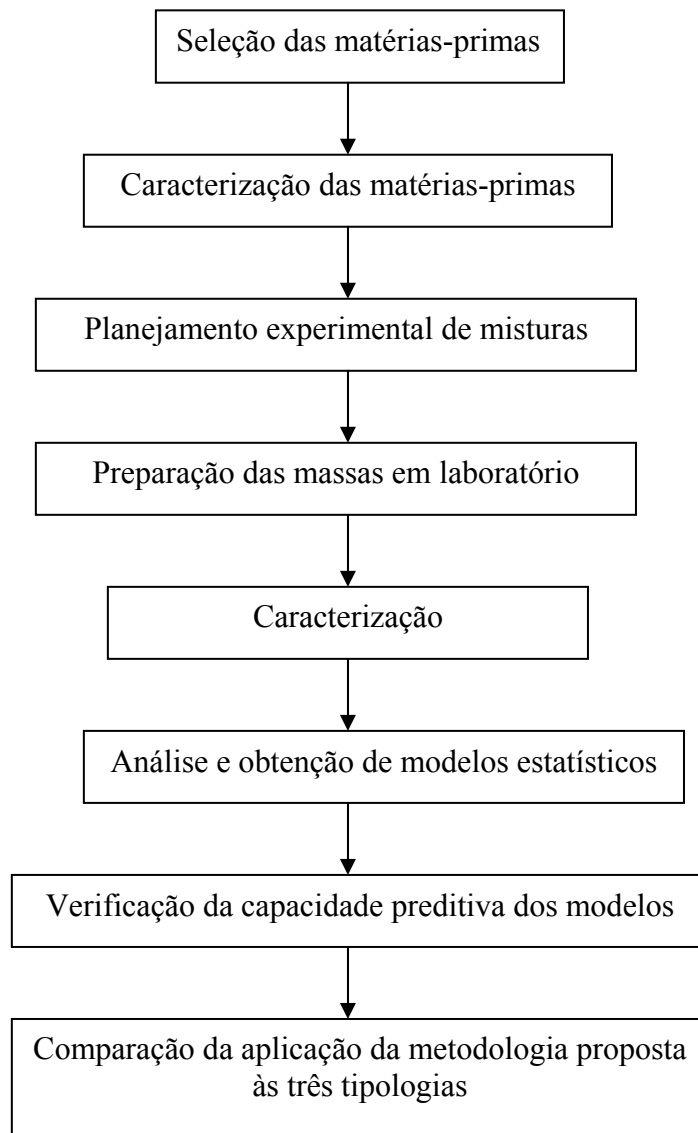


Figura 3.1: Fluxograma das etapas do trabalho.

3.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram obtidas junto a empresas das respectivas tipologias de produto. Com o objetivo de preservar as empresas e seus produtos, as matérias-primas serão identificadas por códigos e descritas segundo suas propriedades nas formulações.

Na Tabela 3.1, são mostradas as tipologias, o código da matéria-prima e sua principal característica ou função na formulação.

Buscou-se dividir as matérias-primas, em função de suas propriedades, em fundentes, inertes e plásticas ou argilosas. No caso da faiança e da porcelana, temos matérias-primas com estas três características; já no grês não se adicionou nenhum inerte, devido a presença do mesmo como contaminante natural dos materiais utilizados.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas foram caracterizadas química e fisicamente, a fim de se conhecer suas propriedades individuais. Os ensaios/análises realizados foram:

- Fluorescência de raios X, para obtenção da composição química;
- Densidade aparente a seco, por imersão em mercúrio, procedimento ITC E-8B [Amorós et al, 1998];
- Resistência mecânica a flexão a seco segundo norma NBR 13818 Anexo C [NBR 13818, 1997], apenas aplicada a materiais plásticos;
- Diagrama de gresificação, para avaliar a capacidade de sinterização da matéria-prima (retração linear de queima, procedimento ITC E-9 [Amorós et al, 1998], densidade aparente pós queima, procedimento ITC E-8B [Amorós et al, 1998], e absorção de água, procedimento ITC E-10 [Amorós et al, 1998]).

Tabela 3.1: Código de identificação das matérias-primas.

Tipologia	Código	Característica ou função
Faiança	F-F1	Feldspato de Lítio (fundente)
Faiança	F-F2	Feldspato sódico-potássico (fundente)
Faiança	F-F3	Filito potássico (fundente)
Faiança	F-I1	Quartzo
Faiança	F-P1	Caulim bruto (argilosa baixa plasticidade)
Faiança	F-P2	Caulim passante #200 (argilosa baixa plasticidade)
Faiança	F-P3	Argila caulínica (argilosa média plasticidade)
Faiança	F-P4	Argila bentonítica (argilosa alta plasticidade)
Grês	G-F1	Feldspato sódico (fundente)
Grês	G-F2	Clorita (fundente)
Grês	G-F3	Filito potássico (fundente)
Grês	G-F4	Filito potássico (maior fundência)
Grês	G-F5	Talco (fundente)
Grês	G-P1	Caulim bruto (argilosa baixa plasticidade)
Grês	G-P2	Argila caulínica (argilosa baixa matéria orgânica)
Grês	G-P3	Argila caulínica (argilosa alta matéria orgânica)
Grês	G-P4	Argila montmorilonítica (argilosa alta plasticidade)
Porcelana	P-F1	Feldspato potássico (fundente)
Porcelana	P-I1	Alumina
Porcelana	P-P1	Argila ilítica (fundência baixa)
Porcelana	P-P2	Argila ilítica (fundência intermediária)
Porcelana	P-P3	Argila ilítica (fundência elevada)
Porcelana	P-P4	Argila caulínica
Porcelana	P-P5	Argila bentonítica
Porcelana	P-P6	Caulim bruto
Porcelana	P-P7	Caulim Passante #200 (primário)
Porcelana	P-P8	Caulim Passante #200 (secundário)

Os parâmetros de processo utilizados na caracterização variaram de acordo com a tipologia a qual a matéria-prima é utilizada. As principais diferenças estão na etapa de

moagem e conformação. Matérias-primas plásticas e rochosas foram caracterizadas de forma distintas devido a suas características e aplicações. Na Tabela 3.2, são mostrados os parâmetros aplicados no processamento das matérias-primas.

Tabela 3.2: Parâmetros aplicados no processamento das matérias-primas.

		Faiança		Grês		Porcelana		
		Plástica	Rochosa	Plástica	Rochosa	Plástica	Rochosa	
Moagem	Meio	Via seca	Via úmida	Via seca	Via úmida	Via seca	Via úmida	
	Resíduo	Malha		270		325		325
		(%) Retido		2,0 a 3,5		12 a 15		4,5 a 5,0
	Tempo (min)	5	Variável	5	Variável	5	Variável	
Prensagem	Água (%)	6,5	5,5	6,5	5,5	5,5	5,5	
	Aditivo ligante (%)	0	5,5	0	5,5	0	5,5	
	Pressão (kgf/cm ²)	280				243		
Queima	Ciclo (min)	140		32		140		
	Temperatura (°C)	1080 e 1120		1150 e 1180		1160 e 1180		

Na moagem das matérias-primas rochosas, trabalhou-se com um resíduo padrão devido a grande diferença de friabilidade dos materiais trabalhados, já os materiais plásticos são formados normalmente por partículas finas havendo a necessidade apenas de desagrega-los; por isso, utilizou-se tempo padrão.

No caso da prensagem, materiais plásticos necessitam apenas de certa quantidade de água para serem conformados; os rochosos, por não apresentarem plasticidade intrínseca, necessitam de ligante para serem conformados. A pressão utilizada na prensagem de matérias-primas para porcelana foi escolhida, levando-se em conta densidades aparentes semelhantes as obtidas em processos de extrusão.

As queimas foram realizadas em forno a rolos, seguindo tempos e temperaturas semelhantes aos utilizados industrialmente. Normalmente, as massas de porcelana são queimadas em temperaturas acima de 1200°C. Não foi possível queimar as matérias-primas individuais nestas temperaturas, pois alguns materiais são muito fundentes individualmente.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

Na etapa de planejamento experimental são definidos os limites de cada matéria-prima nos sistemas trabalhados, o tipo de modelo que irá ajustar aos dados experimentais e as formulações a serem produzidas em laboratório, a fim de se obter as variáveis de respostas.

Os limites e as restrições das matérias-primas serão definidos a partir da caracterização das matérias-primas e também será baseada nas quantidades indicadas na revisão bibliográfica. Com a caracterização das matérias-primas, pode-se determinar regiões de difícil trabalhabilidade devido, por exemplo, ao excesso de fundência ou refratariedade de determinado material.

Trabalhar-se-á com um mesmo tipo de modelo para as três tipologias avaliando-se a adequação do mesmo aos diferentes sistemas. Devido ao grande número de matérias-primas que compõem os sistemas em estudo, optou-se pela utilização de um modelo linear, por ser este o de mais fácil avaliação e que necessita da menor quantidade de pontos experimentais medidos (massas) para ser ajustado. À medida que a complexidade do modelo aumenta, o número de pontos experimentais medidos também aumenta.

Os pontos experimentais medidos, ou massas a serem produzidas em laboratório, foram definidos com o auxílio do *software* ECHIP 6.0[®]. Este é um programa de delineamento e análise de experimentos com rotinas semelhantes a de outros programas como *STATISTICA* e o *MINITAB*. Como descrito na revisão, quando se trabalha com até três matérias-primas pode-se utilizar arranjos *simplex* para determinação das formulações a serem processadas e medidas experimentalmente. Como será utilizado um número maior de matérias-primas, com restrição de regiões, os pontos experimentais serão determinados através de algoritmos matemáticos. Através destes algoritmos, que são obtidos pelos programas computacionais, pode-se planejar experimentos com grande economia de pontos medidos.

3.4 PREPARAÇÃO DAS MASSAS

Cada uma das massas formuladas no planejamento experimental será processada em laboratório e suas características serão medidas (variáveis de resposta). Nas três tipologias processadas, trabalhou-se com parâmetros semelhantes aos utilizados industrialmente. Os parâmetros de cada tipologia serão mostrados e discutidos separadamente.

3.4.1 FAIANÇA

Na Tabela 3.3 são mostrados parâmetros de processamento aplicados em laboratório para faiança.

Tabela 3.3: Parâmetros de processamento para faiança.

			Faiança
Moagem	Água (%)		36
	Sólido (%)		64
	Aditivos	Defloculante (%)	0,6
		Ligante (%)	0,45
	Resíduo	Malha	270
(%) Retido		2,0 a 3,5	
Prensagem	Umidade (%)		3
	Pressão (kgf/cm²)		280
Queima	Ciclo (min)		140
	Tempo na temperatura máx. (min)		45
	Temperatura máx. (°C)		*

* Realizaram-se quatro queimas nas temperaturas de 1080°C, 1100°C, 1120°C e 1140°C.

A pesagem das massas foi realizada de modo a obter 600g de cada massa.

A moagem das massas foi realizada em moinho de jarros utilizando como meios de moagem bolas de alta alumina. Os tempos de moagem variaram entre as massas, tendo sido os necessários para atingir-se o resíduo especificado na Tabela 3.3. Como defloculante, utilizou-se silicato de sódio C-224, fornecido pela Manchester. A massa de faiança estudada é aplicada na produção via prensagem isostática, o que faz com que

haja a necessidade da aplicação de um ligante orgânico a massa. O ligante utilizado foi um poliacrilato de sódio, fornecido pela Lamberti do Brasil. A adição do ligante é realizada na moagem com o objetivo de melhorar a homogeneidade da massa. Após a moagem as massas foram secas em estufa a 100°C até atingirem peso constante. Em seguida, as massas foram desagregadas e adicionou-se a umidade necessária para a prensagem. Como a plasticidade da massa de faiança é devida à presença de um ligante orgânico, a quantidade de umidade necessária para a prensagem é pequena. Caso se trabalhe com maior quantidade de umidade, não se consegue prensar o material, pois a massa adere nos estampos da prensa e marca a superfície das peças ou corpos-de-prova. A prensagem foi realizada em prensa hidráulica aplicando-se a pressão mostrada na Tabela 3.3. Foram prensados 4 corpos-de-prova circulares com 50 mm de diâmetro para cada massa destinados ao diagrama de gresificação e 6 corpos-de-prova retangulares, com comprimento de 110 mm e largura de 70 mm, destinados à determinação da resistência mecânica a flexão pós-queima e a deformação pirolástica. Após a prensagem, os corpos foram secos em estufa a 100°C, até atingirem peso constante, e queimados em forno a rolos no ciclo e nas temperaturas determinadas na Tabela 3.3.

3.4.2 GRÊS

As condições utilizadas no processamento das massas destinadas a avaliação do grês são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros de processamento para grês.

		Grês	
Moagem	Água (%)		36
	Sólido (%)		64
	Aditivos	Defloculante (%)	0,6
	Resíduo	Malha	325
(%) Retido		12 a 15	
Prensagem	Umidade (%)		6
	Pressão (kgf/cm²)		280
Queima	Ciclo (min)		32
	Tempo na temperatura máx. (min)		10
	Temperatura máx. (°C)		*

*Realizaram-se quatro queimas nas temperaturas de 1150°C, 1165°C, 1180°C e 1195°C.

Da mesma maneira que na faiança, pesaram-se 600 g de cada massa que foi moída em moinho de bolas até atingir-se o resíduo determinado na Tabela 3.4. No caso do grês, não se realiza a adição de ligantes orgânicos à massa; o único aditivo utilizado foi o defloculante silicato de sódio C224 da Manchester. Os procedimentos de secagem, desagregação, umidificação e prensagem aplicado ao grês foram os mesmos utilizado na faiança, sendo a única diferença a quantidade de umidade adicionada que no grês é de 6%. Foram prensados 4 corpos-de-prova circulares com 50 mm de diâmetro para cada massa, destinados ao diagrama de gresificação, e 6 corpos-de-prova retangulares, destinados à determinação da resistência mecânica a flexão pós-queima e da deformação piropelástica. A queima também foi realizada em forno a rolos, seguindo parâmetros especificados na Tabela 3.4.

3.4.3 PORCELANA

A Tabela 3.5 mostra os parâmetros utilizados no processamento de massas destinadas a porcelana.

Tabela 3.5: Parâmetros de processamento para porcelana.

			Porcelana
Moagem	Água (%)		40
	Sólido (%)		60
	Aditivos	Defloculante (%)	0
	Resíduo	Malha	325
(%) Retido		4,5 a 5,0	
Prensagem	Umidade (%)		5,5
	Pressão (kgf/cm²)		243
Queima	Ciclo (min)		240
	Tempo na temperatura máx. (min)		120
	Temperatura máx. (°C)		*

* Realizaram-se quatro queimas nas temperaturas de 1180°C, 1200°C, 1220°C e 1240°C.

Sabe-se que peças porcelânicas são freqüentemente produzidas por extrusão ou colagem de barbonita. Devido a melhor repetibilidade e disponibilidade técnicas as massas porcelânicas foram conformadas via prensagem. Devido a grande refratariedade das massas processadas, as temperaturas e o ciclo de queima utilizados são maiores que das demais tipologias avaliadas. Esta maior temperatura também aumenta a complexidade das reações ocorridas durante a queima. Foram prensados 4 corpos-de-prova circulares com 50 mm de diâmetro para cada massa destinados ao diagrama de gresificação e 6 corpos-de-prova retangulares destinados a determinação da resistência mecânica a flexão pós-queima e a deformação pirolástica. A queima também foi realizada em forno tipo mufla nas temperaturas especificadas na Tabela 3.5.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Nas três tipologias estudadas as propriedades medidas foram:

- Densidade aparente a seco;
- Diagrama de gresificação;
- Resistência mecânica a flexão pós queima;
- Deformação pirolástica pós queima.

A densidade aparente a seco foi determinada para avaliar-se o estado de compactação da massa e a influência de cada matéria-prima na compactação. O ensaio foi realizado por imersão em mercúrio segundo procedimento ITC E8-B [Amorós et al, 1998]. Realizou-se a medida em um corpo-de-prova seco de cada massa testada.

Para o diagrama de gresificação, determinou-se a retração linear de queima segundo procedimento ITC E-9 [Amorós et al, 1998], densidade aparente pós-queima segundo procedimento ITC E8-B [Amorós et al, 1998] e absorção de água segundo procedimento ITC E-10 [Amorós et al, 1998], as propriedades foram medidas para cada uma das temperaturas de queima das massas. A resistência mecânica pós-queima foi determinada segundo NBR 13818 Anexo C [NBR 13818, 1997]. Foi medida a resistência de cinco corpos-de-prova queimados em temperaturas específicas para cada tipologia, os valores utilizados no ajuste de modelos é a média dos cinco corpos-de-prova. As temperaturas são listadas a seguir:

- Faiança: 1120°C;
- Grês: 1180°C;

- Porcelana: 1240°C.

Estas temperaturas foram selecionadas por serem estas normalmente utilizadas industrialmente.

A deformação pirolástica também foi determinada em corpos queimados nas mesmas temperaturas do ensaio de resistência mecânica a flexão.

3.6 ANÁLISE E OBTENÇÃO DE MODELOS ESTATÍSTICOS

As propriedades medidas nos ensaios físicos são as variáveis de resposta de cada massa processada. Ao conjunto de cada variável de resposta da tipologia trabalhada será ajustado um modelo matemático. Assim, obtêm-se modelos empíricos válidos para as regiões experimentais determinadas no Capítulo 3.3. O modelo adotado para ajustar-se aos dados medidos é o linear, escolhido por ser o mais simples e de fácil interpretação. O modelo será ajustado utilizando-se análise de regressão através do método de mínimos quadrados.

Como o modelo linear pode não ser o mais adequado ao conjunto de dados medidos, com a finalidade de avaliar-se a qualidade do ajuste e a significância do modelo e dos termos que compõem o mesmo, realizaram-se análise de variância e determinou-se a capacidade preditiva do modelo. Estas rotinas de ajuste e análise dos modelos foram realizadas com o auxílio do programa ECHIP 6.0.

Como resposta desta etapa obteve-se o modelo matemático, mostrando os coeficientes de cada matéria-prima que compõem determinada tipologia, o desvio-padrão de cada coeficiente, a significância destes coeficientes (P), a significância do modelo e seu R^2 , conforme Tabela 3.6.

3.7 VERIFICAÇÃO DA CAPACIDADE PREDITIVA DOS MODELOS

A partir do modelo ajustado pode-se estudar a influência de cada matéria-prima na propriedade avaliada, através do valor do coeficiente da matéria-prima. Em outras palavras, quanto maior o valor do coeficiente maior a influência sobre a propriedade avaliada e esta pode ser positiva ou negativa dependendo do sinal do coeficiente. Outra

possibilidade que os modelos ajustados apresentam é a de realizar-se previsões dos resultados de uma determinada formulação, desde que esta contenha as matérias-primas avaliadas dentro dos limites especificados. A capacidade preditiva dos modelos pode ser avaliada a partir do R^2 : quanto mais próxima de 1 maior a capacidade preditiva do modelo.

Com a finalidade de avaliar-se as previsões realizadas para os modelos das três tipologias em estudo, três novas massas para cada tipologia foram propostas e seguindo os mesmos parâmetros estipulados no Capítulo 3.4 foram processadas em laboratório e os valores obtidos experimentalmente foram comparados aos previstos pelos modelos. Obteve-se o desvio entre medido e previsto e através deste desvio avaliou-se a capacidade preditiva dos modelos ajustados a cada tipologia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada um dos sistemas estudados, bem como será feita uma comparação entre os três sistemas.

4.1 FAIANÇA

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na Tabela 4.1, são apresentados os dados referentes à caracterização química das matérias-primas usadas para fabricação de faiança.

Tabela 4.1: Composição química das matérias-primas para faiança.

Matéria-prima	Composição expressa em óxidos (%)											Perda ao fogo*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LiO ₂	
F-F1	76,36	15,46	<0,01	0,13	0,08	0,03	0,21	3,84	1,57	0,07	1,89	0,35
F-F2	59,88	18,65	0,01	0,68	0,01	0,34	0,01	3,98	14,76	0,43	0,00	1,26
F-F3	59,49	26,81	0,82	0,69	0,01	0,63	0,03	0,34	6,21	0,04	0,00	4,05
F-I1	99,00	0,25	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
F-P1	65,63	23,07	0,29	0,95	0,01	0,1	0,01	0,08	1,09	0,03	0,00	8,74
F-P2	48,83	35,04	0,35	1,47	0,02	0,27	0,02	0,06	1,9	0,02	0,00	12,02
F-P3	67,57	20,57	0,21	1,00	0,04	0,24	0,01	0,52	0,01	0,01	0,00	9,83
F-P4	59,35	21,82	0,29	1,21	0,01	3,52	1,46	3,33	0,48	0,07	0,00	7,69

* 1000°C, 5 minutos.

Entre os fundentes, pode-se destacar a presença de 1,89% de óxido de lítio no F-F1, óxido este de elevada fundência. Os outros dois fundentes são potássicos com diferentes teores de potássio. O inerte utilizado apresenta alto teor de sílica com alguns óxidos contaminantes em teores bastante baixos. Em termos químicos, o material plástico que apresenta maior destaque é o F-P4 com elevados teores de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos. Esta alta concentração é típica de materiais plásticos, como as montmorilonitas, que apresentam elevada plasticidade e elevada fundência ainda em baixas temperaturas.

Na Tabela 4.2, são apresentados os dados referentes à caracterização física das matérias-primas usadas para fabricação de faiança. São mostradas as propriedades das amostras a cru e queimadas nas temperaturas de 1080°C e 1120°C.

Tabela 4.2: Caracterização física das matérias-primas destinadas a faiança.

Matéria-prima	Propriedades a cru		Queima 1080°C			Queima 1120°C		
	Dap seco (g/cm ³)	RMF seco (kgf/cm ²)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)
F-F1	1,679	*	1,851	3,10	13,56	2,303	10,25	0,72
F-F2	1,590	*	1,592	0,42	23,27	1,732	3,00	17,96
F-F3	1,778	*	1,696	-0,10	20,36	1,812	1,13	16,60
F-I1	1,564	*	1,538	-0,18	26,35	1,537	-0,16	26,40
F-P1	1,875	17,5	1,772	0,61	18,51	1,822	0,93	17,37
F-P2	1,848	25,2	1,817	2,77	17,16	1,924	4,16	14,17
F-P3	1,881	24,4	1,779	0,58	18,42	1,783	0,66	18,40
F-P4	**							

* foi impossível conformar corpos-de-prova sem um aditivo plástico.

** foi impossível conformar corpos-de-prova pela excessiva plasticidade.

O material F-P4, por apresentar uma plasticidade excessivamente alta, não permitiu que a umidade necessária para prensagem fosse homogeneizada, ficando concentrada em alguns pontos do volume do material. Ainda, devido à sua higroscopicidade elevada, quando se consegue prensar os corpos-de-prova, os mesmos se rompem com extrema facilidade. As avaliações desta matéria-prima serão realizadas através de sua análise química e de seu comportamento em misturas.

Avaliando-se as matérias-primas fundentes, F-F1, F-F2 e F-F3, pode-se notar a elevada fundência do F-F1, mesmo em baixas temperaturas. Esta fundência é provocada pelo óxido de lítio presente em sua composição. Os dois outros fundentes são comparativamente menos eficientes, devido à presença de potássio e, em menor quantidade, sódio.

A matéria-prima F-I1, como pode ser observado na Tabela 4.1, é formada predominantemente por SiO₂, na forma de quartzo livre, que apresenta alta refratariedade. Esta propriedade é confirmada na caracterização física, Tabela 4.2. Nota-se que o aumento da temperatura em 40°C praticamente não altera a absorção de água e retração linear pós queima.

Analisando-se as matérias-primas plásticas, pode-se notar a baixa resistência mecânica a seco dos três materiais, provavelmente causada pela predominância de caulinita nas suas composições. Assim, usou-se um material de alta plasticidade, o F-P4, que proporciona às peças a resistência necessária. No que diz respeito às propriedades pós queima, o F-P2 foi o que apresentou menores valores de absorção de água. Esta maior fundência deve-se à maior quantidade de óxido de potássio no material, como pode ser observado na Tabela 4.1.

4.1.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Baseando-se na caracterização química e física das matérias-primas, determinou-se a região experimental a qual será trabalhada, isto é, definiram-se os limites das matérias-primas, individualmente ou em grupo. Na Tabela 4.3 são mostrados os limites de trabalho para cada matéria-prima.

Tabela 4.3: Região de trabalho para faiança.

Matéria-prima	Limite (%)	
	Mínimo	Máximo
F-F1	0	20
F-F2	0	20
F-F3	0	30
F-I1	0	30
F-P1	0	40
F-P2	0	40
F-P3	0	40
F-P4	0	6

Outra restrição imposta foi de que o somatório dos percentuais das matérias-primas F-P1, F-P2 e F-P3 deve ser maior que 30%, para evitar formulações com excesso de fundentes, e menor que 70%, para evitar problemas de empacotamento das massas.

Devido à necessidade de uma elevada porosidade na massa de faiança, a quantidade de fundentes é pequena. Para o F-F1 e F-F2, que são mais fundentes, determinou-se que a quantidade máxima dos mesmos não deveria ultrapassar 20 %, já o F-F3 poderia chegar até a 30%.

A quantidade de material inerte estipulada foi de no máximo 30%, pois teores maiores podem tornar a massa muito refratária.

A matéria-prima F-P4 devido a sua elevada plasticidade pode causar problema reológicos nas massas. Por esse motivo, sua quantidade foi bastante reduzida: no máximo 6%.

Para determinar-se as massas a serem preparadas em laboratório, além da região experimental em estudo, precisa-se do tipo de modelo a ser usado, no caso, o linear. Na Tabela 4.4 é mostrado o delineamento experimental para faiança.

Tabela 4.4: Delineamento experimental para faiança.

Massas	Composição das massas expressa em percentual em massa de matéria-prima (%)							
	F-F1	F-F2	F-F3	F-I1	F-P1	F-P2	F-P3	F-P4
1		30		30			40	
1		30		30			40	
2	10		20		30	40		
2	10		20		30	40		
3	20	30		4	40			6
3	20	30		4	40			6
4	4		20		30		40	6
4	4		20		30		40	6
5	4		20	30	40			6
5	4		20	30	40			6
6	20			30		4	40	6
7	20	30	20				30	
8		30	20	4		40		6
9	20		20	30		30		
10				30	30	40		
11	20	4				40	30	6
12		30			40		30	
13		30		30		34		6
14	10	15	10	15	20		27	3

As 5 primeiras massas são repetidas para que se possa avaliar a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, o ideal para fins estatísticos seria a repetição de todas as massas, porém este procedimento pode inviabilizar devido ao tempo e aos custos o experimento proposto.

4.1.3 RESULTADO DAS MASSAS PREPARADAS

Devido à baixa quantidade de fração plástica F-P4, presente em algumas massas destinadas ao estudo da faiança, estas apresentaram problemas na etapa de conformação. Na Tabela 4.5, são mostradas as respostas referentes à densidade aparente a seco; deformação pirolástica e resistência mecânica pós-queima a 1120°C.

Tabela 4.5: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de faiança.

Massa	DAP seco (g/cm ³)	Deformação Pirolástica 1120°C (mm)	Módulo de Ruptura Pós Queima 1120°C (kgf/cm ²)
1	1,710	1,12	68,3
1	1,711	1,11	47,6
2	1,754	*	241,7
2	1,758	2,04	*
3	1,854	5,09	445,7
3	1,829	4,99	541,9
4	1,825	1,37	208,6
4	1,825	1,03	224,4
5	1,827	1,44	217,2
5	1,829	1,11	199,1
6	1,833	1,27	178,5
7	1,685	5,22	459,9
8	1,810	2,91	346,7
9	1,691	0,48	65,4
10	1,793	0,64	53,4
11	1,842	1,55	382,3
12	1,761	1,5	136,8
13	1,799	2,31	225,6
14	1,807	2,36	240,1

* Propriedade não medida devido a problemas na conformação dos corpos-de-prova.

Como pode ser observado, a massa 2 e sua repetição apresentaram as maiores dificuldades de prensagem, a ponto de não se conseguir todos os corpos-de-prova necessários para a realização do ensaio de deformação pirolástica e resistência mecânica pós queima.

É importante ressaltar a dificuldade de processamento observada, pois mesmo que outras propriedades apresentem bons resultados, nesta região experimental esta não poderá ser utilizada em uma massa.

A avaliação das demais formulações e respostas experimentais foi realizada utilizando-se a análise estatística.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são mostrados os dados referentes ao diagrama de gresificação para cada uma das formulações processadas.

Tabela 4.6: Resultados de retração linear e absorção de água de cada uma das formulações queimadas em 4 temperaturas diferentes, para faiança.

Massa	Retração linear (%)				Absorção de água (%)			
	1080°C	1100°C	1120°C	1140°C	1080°C	1100°C	1120°C	1140°C
1	0,02	0,34	0,67	1,41	21,25	20,77	19,97	18,74
1	0,02	0,28	0,67	1,35	21,07	21,01	19,53	18,61
2	1,70	2,60	3,47	4,56	18,21	16,54	14,79	12,57
2	1,72	2,68	3,61	4,56	18,40	16,19	14,61	12,73
3	3,79	5,46	6,55	7,43	9,05	5,74	3,75	1,40
3	4,47	6,53	7,53	8,10	8,25	4,69	2,55	0,56
4	1,19	1,74	2,36	3,13	17,32	16,04	15,21	13,28
4	1,09	1,65	2,32	3,11	17,52	16,35	15,60	14,20
5	0,83	1,29	1,78	2,68	16,47	15,61	14,67	12,91
5	0,85	1,29	1,90	2,56	16,30	15,41	14,36	13,02
6	0,22	0,70	1,19	2,07	17,77	16,72	15,95	15,06
7	2,91	4,87	6,75	8,53	15,29	11,73	7,55	3,74
8	2,02	2,86	4,17	6,17	14,66	12,93	10,33	6,64
9	1,98	3,02	4,17	5,02	18,05	15,50	13,64	11,12
10	0,49	0,65	0,89	1,21	20,04	19,63	19,33	18,76
11	3,28	4,61	5,44	6,21	13,10	10,62	9,38	7,47
12	0,75	1,33	2,12	3,52	19,55	18,28	16,85	13,89
13	1,51	2,19	3,28	4,87	15,72	14,42	12,49	9,58
14	1,09	1,73	2,66	3,45	16,23	15,05	13,46	11,49

Em uma avaliação preliminar, pode-se notar que a região experimental escolhida na etapa de delineamento experimental é coerente com o sistema faiança, uma vez que na grande maioria das formulações a absorção de água na temperatura de 1120°C apresenta valores próximos ou acima de 10% [Emiliani e Corbara, p.645, 2001]. Cabe lembrar que o sistema em estudo caracteriza-se por apresentar corpo poroso com

absorção de água em torno de 10%. Quanto à retração linear, não se tem valor especificado.

Os valores de densidade aparente pós-queima, que são mostrados na Tabela 4.7, também não são especificados e estes estão ligados diretamente ao valor de absorção de água. À medida que há a diminuição na absorção de água ocorre uma diminuição na porosidade e conseqüentemente um aumento da densidade aparente.

Tabela 4.7: Densidade aparente pós-queima para cada uma das formulações nas 4 temperaturas de queima.

Massa	Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)			
	1080°C	1100°C	1120°C	1140°C
1	1,661	1,676	1,699	1,728
1	1,669	1,673	1,705	1,735
2	1,752	1,815	1,870	1,945
2	1,754	1,821	1,879	1,940
3	2,028	2,152	2,220	2,285
3	2,058	2,194	2,272	2,329
4	1,793	1,831	1,860	1,917
4	1,785	1,823	1,847	1,889
5	1,814	1,842	1,866	1,926
5	1,816	1,845	1,878	1,922
6	1,765	1,796	1,813	1,839
7	1,818	1,930	2,062	2,211
8	1,861	1,912	1,997	2,149
9	1,747	1,821	1,881	1,965
10	1,718	1,730	1,742	1,764
11	1,911	1,992	2,043	2,109
12	1,716	1,749	1,796	1,884
13	1,820	1,858	1,921	2,023
14	1,805	1,839	1,887	1,946

4.1.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Ao conjunto de dados experimentais mostrados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 realizou-se o ajuste de modelos lineares, os quais através de seus coeficientes e demais dados estatísticos serão aqui avaliados e discutidos. Os dados estatísticos a serem

avaliados são: coeficiente de determinação do modelo (R^2), a significância do modelo, coeficiente de cada termo, o desvio padrão destes coeficientes e a significância dos termos.

Na Tabela 4.8, são mostrados os dados referentes ao ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco. Pode-se notar uma alta significância do modelo e um elevado de R^2 o que indica um bom ajuste do modelo linear aos dados obtidos experimentalmente, não havendo a necessidade de usar-se modelos mais complexos.

Tabela 4.8: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	1,712	0,045	0,0000
F-F2	1,667	0,026	0,0000
F-F3	1,574	0,042	0,0000
F-I1	1,706	0,026	0,0000
F-P1	1,848	0,024	0,0000
F-P2	1,790	0,026	0,0000
F-P3	1,756	0,021	0,0000
F-P4	3,236	0,157	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R^2 do modelo: 0,950			

Avaliando-se cada um dos termos que compõem o modelo, nota-se que todos os termos apresentam significância, isto é, alterações na quantidade de qualquer uma das matérias-primas na formulação irão alterar de forma significativa o valor da densidade aparente a seco.

Na avaliação dos coeficientes, quanto maior for seu valor, maior será a influência da matéria-prima sobre a propriedade avaliada. Pode-se observar que as matérias-primas plásticas são as que apresentam maiores coeficientes, indicando que a presença das mesmas em formulações aumenta o empacotamento e a densidade a seco. Deve-se destacar a alta influência da matéria-prima F-P4 que, devido à sua plasticidade extremamente elevada, apresenta um coeficiente também elevado. Quanto às matérias-primas fundentes, estas apresentam os menores coeficientes de densidade aparente a seco, devido à sua origem predominantemente rochosa. O quartzo, F-I1, na caracterização das matérias-primas foi o material que apresentou menor valor de densidade aparente a seco, já na avaliação em mistura, o material apresenta um valor intermediário, indicando que seu comportamento não é aditivo, provavelmente devido a

interação entre as matérias-primas na mistura. Se o comportamento fosse aditivo, a matéria-prima com menor valor na caracterização individual deveria também apresentar o menor valor de coeficiente na mistura.

A seguir serão mostrados e discutidos os ajustes realizados em propriedades pós-queima. Nas Tabelas 4.9 a 4.12 são mostrados os ajustes realizados para absorção de água nas temperaturas de 1080°C, 1100°C, 1120°C e 1140°C respectivamente. Devido à queima ser realizada em temperaturas relativamente baixas com formação de pequena quantidade de fase líquida, o ajuste do modelo linear a propriedades pós-queima continua sendo bom.

Tabela 4.9: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1080°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	-0,74	2,20	0,7437
F-F2	11,60	1,25	0,0000
F-F3	21,23	2,05	0,0000
F-I1	25,59	1,26	0,0000
F-P1	16,88	1,18	0,0000
F-P2	19,34	1,29	0,0000
F-P3	26,22	1,02	0,0000
F-P4	-36,94	7,65	0,0009
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,971			

Tabela 4.10: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1100°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	-10,67	2,38	0,0015
F-F2	8,17	1,35	0,0002
F-F3	18,36	2,22	0,0000
F-I1	27,36	1,37	0,0000
F-P1	15,64	1,28	0,0000
F-P2	17,90	1,40	0,0000
F-P3	26,84	1,11	0,0000
F-P4	-36,29	8,29	0,0018
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,979			

Tabela 4.11: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1120°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	-15,67	2,56	0,0002
F-F2	2,86	1,45	0,0801
F-F3	12,77	2,39	0,0005
F-I1	27,66	1,47	0,0000
F-P1	16,03	1,38	0,0000
F-P2	17,13	1,50	0,0000
F-P3	27,15	1,19	0,0000
F-P4	-33,13	8,89	0,0047
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,980			

Tabela 4.12: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1140°C).

TERMO	COEFICIENTES	DESVIO-PADRÃO	P
F-F1	-18,53	2,37	0,0000
F-F2	-2,62	1,34	0,0834
F-F3	6,22	2,21	0,0202
F-I1	28,61	1,36	0,0000
F-P1	15,29	1,27	0,0000
F-P2	14,55	1,39	0,0000
F-P3	26,77	1,10	0,0000
F-P4	-33,36	8,23	0,0029
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R² do modelo : 0,986			

Em outras tipologias, conforme será analisado, à medida que a temperatura de queima aumenta, o ajuste e a capacidade preditiva do modelo diminui. Nesta tipologia, nas quatro temperaturas testadas o modelo apresenta bom ajuste com alta significância e R² próximo a 1. Observa-se que a matéria-prima que mais contribui na diminuição da absorção de água, principalmente em baixas temperaturas é a F-P4. Esta apresenta nas quatro temperaturas coeficiente negativo. O material F-F1 que é fundente também contribui para a diminuição da absorção de água, pouco a 1080°C onde seu coeficiente é próximo a zero. À medida que a temperatura aumenta, provavelmente devido à formação de fase líquida ricas em lítio, seu coeficiente apresenta valor negativo elevado. Praticamente não se observa modificação nos coeficientes das demais matérias-primas,

à medida que a temperatura aumenta indicando serem estas bastante estáveis, sem formações de fases líquidas em quantidade significativa.

Nas Tabelas 4.13 a 4.16, são mostrados os modelos ajustados para retração linear pós queima, das formulações queimadas a 1080°C, 1100°C, 1120°C e 1140°C, respectivamente. Observações feitas para o ajuste dos modelos da absorção de água valem para a retração linear de queima. Os modelos ajustados nas quatro temperaturas apresentam elevada significância e capacidade preditiva. O valor do R^2 é próximo a 1 nas quatro temperaturas avaliadas e o P do modelo apresenta valores abaixo de 0,05.

Tabela 4.13: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1080°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	9,64	1,25	0,0000
F-F2	3,74	0,71	0,0005
F-F3	1,17	1,17	0,3409
F-I1	-2,86	0,72	0,0032
F-P1	1,62	0,67	0,0393
F-P2	2,13	0,73	0,0174
F-P3	-1,41	0,58	0,0385
F-P4	6,42	4,35	0,1738
Significância do modelo (P) : 0,0001			
R² do modelo : 0,931			

Tabela 4.14: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1100°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	14,71	1,69	0,0000
F-F2	5,83	0,96	0,0002
F-F3	2,33	1,58	0,1728
F-I1	-3,75	0,97	0,0038
F-P1	2,16	0,91	0,0413
F-P2	2,62	0,99	0,0266
F-P3	-1,72	0,78	0,0560
F-P4	6,80	5,87	0,2770
Significância do modelo (P) : 0,0001			
R² do modelo : 0,938			

Tabela 4.15: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1120°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	17,29	1,64	0,0000
F-F2	7,94	0,93	0,0000
F-F3	5,10	1,53	0,0088
F-I1	-4,10	0,94	0,0019
F-P1	2,22	0,88	0,0333
F-P2	3,42	0,96	0,0062
F-P3	-1,73	0,76	0,0497
F-P4	6,47	5,71	0,2865
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R² do modelo : 0,957			

Tabela 4.16: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1140°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	17,38	1,44	0,0000
F-F2	10,57	0,82	0,0000
F-F3	8,01	1,35	0,0002
F-I1	-4,08	0,83	0,0008
F-P1	2,04	0,78	0,0278
F-P2	4,52	0,85	0,0005
F-P3	-1,22	0,67	0,1017
F-P4	9,53	5,02	0,0902
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R² do modelo : 0,971			

Pode-se observar que os materiais F-F1 e F-P4, que apresentavam coeficientes negativos mais elevados na absorção de água, apresentam valores de coeficientes positivos elevados para a retração linear. Isto indica que estes materiais causam na peça alta retração linear durante a queima. O F-I1, por ser inerte, praticamente não retrai durante a queima apresentando assim valor negativo para a retração linear. Além do F-I1 o material F-P3 também apresenta coeficiente negativo indicando que o mesmo reduz a retração linear de queima nesta condição de trabalho. Estes materiais, tanto em mistura como individualmente, apresentam propriedades semelhantes, como pode ser observado na Tabela 4.2. Este comportamento deve-se à grande estabilidade dos dois, causada pela ausência de óxidos alcalinos em suas composições químicas.

A última propriedade do diagrama de gresificação a ter o modelo linear ajustado aos dados experimentais é a densidade aparente pós queima. O ajuste do modelo para esta propriedade, nas temperaturas de 1080°C, 1100°C, 1120°C e 1140°C, é mostrado nas Tabelas 4.17 a 4.20, respectivamente.

Nas quatro temperaturas analisadas, o modelo linear ajustou-se de maneira adequada apresentando o modelo alta significância com P do modelo abaixo de 0,05 e alta capacidade preditiva, com valor de R^2 próximo a 1.

Tabela 4.17: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1080°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	2,276	0,072	0,0000
F-F2	1,924	0,041	0,0000
F-F3	1,631	0,068	0,0000
F-I1	1,528	0,042	0,0000
F-P1	1,827	0,039	0,0000
F-P2	1,739	0,043	0,0000
F-P3	1,526	0,034	0,0000
F-P4	3,468	0,252	0,0000
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R^2 do modelo : 0,965			

Tabela 4.18: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1100°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	2,622	0,091	0,0000
F-F2	2,044	0,051	0,0000
F-F3	1,691	0,085	0,0000
F-I1	1,466	0,052	0,0000
F-P1	1,875	0,049	0,0000
F-P2	1,770	0,053	0,0000
F-P3	1,492	0,042	0,0000
F-P4	3,522	0,315	0,0000
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R^2 do modelo : 0,969			

Tabela 4.19: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1120°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	2,797	0,095	0,000
F-F2	2,212	0,054	0,000
F-F3	1,859	0,088	0,000
F-I1	1,433	0,054	0,000
F-P1	1,874	0,051	0,000
F-P2	1,813	0,056	0,000
F-P3	1,476	0,044	0,000
F-P4	3,435	0,329	0,000
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R² do modelo : 0,973			

Tabela 4.20: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1140°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	2,880	0,081	0,0000
F-F2	2,412	0,046	0,0000
F-F3	2,139	0,076	0,0000
F-I1	1,388	0,047	0,0000
F-P1	1,870	0,044	0,0000
F-P2	1,919	0,048	0,0000
F-P3	1,476	0,038	0,0000
F-P4	3,448	0,282	0,0000
Significância do modelo (P) : 0,0000			
R² do modelo : 0,985			

As matérias-primas com maiores coeficientes são as que apresentam maior densificação durante a queima. Como se pode observar, F-P4 e F-F1 são os materiais com maior densificação, devido provavelmente à sua alta fundência. Os materiais que apresentam menor densificação durante a queima são F-I3 e F-P3. Esta avaliação condiz com o comportamento do material analisado individualmente.

O ajuste realizado para a deformação pirolástica queimada a 1120°C é mostrado na Tabela 4.21. O ajuste do modelo é um pouco inferior ao da densidade aparente a seco. Isto se deve à grande complexidade de reações que estão envolvidas no processo de deformação pirolástica. À medida que se aumenta a complexidade das reações, mais difícil se torna o ajuste do modelo linear aos dados experimentais. Esta diminuição de ajuste pode-se notar pelo valor do R² que se afasta de 1.

Tabela 4.21: Ajuste do modelo linear a deformação piropilástica.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	8,66	1,90	0,0014
F-F2	7,87	1,08	0,0000
F-F3	2,50	1,77	0,1923
F-I1	-1,70	1,09	0,1543
F-P1	1,20	1,02	0,2721
F-P2	-0,68	1,11	0,5575
F-P3	-1,47	0,88	0,1310
F-P4	8,70	6,60	0,2202
Significância do modelo (P): 0,0014			
R² do modelo: 0,883			

A avaliação de cada um dos termos mostra muitos termos não significantes com valor de P maior que 0,05. Este fato também se deve à complexidade das reações. As duas matérias-primas que apresentam significância são o F-F1 e F-F2, materiais fundentes que formam grande quantidade de fase líquida, aumentando assim a deformação dos corpos-de-prova. Os demais materiais, principalmente os plásticos, apesar de não serem significantes, apresentam uma tendência a reduzirem a deformação do corpo-de-prova. Isto se deve provavelmente à pequena fundência e grande quantidade de fases cristalinas mesmo em altas temperaturas, o que impede a deformação. O material F-P4 por suas características bastante peculiares, com alta plasticidade e alta fundência, apresenta grandes variações de comportamento aumentando significativamente a deformação.

O modelo ajustado para resistência mecânica pós-queima é mostrado na Tabela 4.22. Observa-se um bom ajuste do modelo aos dados experimentais e uma alta capacidade preditiva do modelo devido ao valor de R² ser próximo a 1.

Na avaliação dos termos que compõem o modelo observa-se a presença de termos não significativos, com P maior que 0,05. Entre os termos que apresentam significância o de maior influência positiva sobre a resistência é o F-P4 muito provavelmente devido a grande quantidade de fase líquida que o mesmo forma durante a queima, outro material que também é bastante fundente e com alta influência sobre a resistência é o F-F1.

Tabela 4.22: Ajuste do modelo linear a resistência mecânica pós queima.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
F-F1	862,2	168,6	0,0006
F-F2	533,5	95,7	0,0003
F-F3	251,8	157,4	0,1441
F-I1	-290,2	96,9	0,0151
F-P1	135,4	90,8	0,1700
F-P2	93,8	99,0	0,3679
F-P3	-42,9	78,4	0,5975
F-P4	2123,6	586,5	0,0056
Significância do modelo (P) : 0,0007			
R² do modelo : 0,901			

O material inerte F-I1 devido a sua estabilidade mesmo em altas temperaturas apresenta coeficiente negativo elevado indicando que o mesmo diminui a resistência nestas condições de processamento.

Pode-se afirmar que, em todas as propriedades estudadas, o modelo linear apresentou um bom ajuste para esta tipologia. Além do bom ajuste, observa-se alta capacidade preditiva do modelo, pelo alto valor de R². Como etapa da avaliação do modelo, alguns experimentos de verificação foram propostos e serão a seguir avaliados.

4.1.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO

Como experimento de verificação da capacidade preditiva do modelo linear ajustado aos dados experimentais, duas formulações foram propostas. Estas se encontram dentro da região delimitada na etapa de planejamento do experimento.

Os parâmetros utilizados no processamento destas formulações foram os mesmos utilizados no processamento das formulações utilizadas no ajuste experimental. Na Tabela 4.23 são mostradas as duas formulações utilizadas na verificação do experimento. As propriedades destas formulações foram previstas utilizando-se os modelos ajustados e medidas experimentalmente. Realizou-se uma comparação entre o previsto e o medido, quanto mais próximos forem estes valores, melhor é a capacidade preditiva dos modelos utilizados.

Tabela 4.23: Formulações para verificação da capacidade preditiva do modelo linear para faiança.

Matéria-prima	Percentual em massa (%)	
	F-V1	F-V2
F-F1	10	10
F-F2	15	15
F-F3	12	7
F-I1		
F-P1	32,5	30
F-P2		
F-P3	28	35
F-P4	2,5	3

Na Tabela 4.24 são mostrados para a formulação F-V1 os valores previstos pelos modelos, os medidos experimentalmente e a variação entre eles, que é a diferença entre o valor medido e o previsto (previsto – medido). Não se apresenta esta diferença em forma percentual, pois em algumas propriedades que serão avaliadas adiante, o valor do previsto ou do medido é igual a zero.

Tabela 4.24: Comparação entre valores previstos e medidos para formulação F-V1.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,783	1,813	0,030
Absorção de água 1080°C (%)	16,11	16,34	0,23
Absorção de água 1100°C (%)	14,05	14,59	0,54
Absorção de água 1120°C (%)	12,38	12,66	0,28
Absorção de água 1140°C (%)	10,13	11,05	0,92
Retração linear de queima 1080°C (%)	1,960	1,430	-0,53
Retração linear de queima 1100°C (%)	3,020	2,200	-0,82
Retração linear de queima 1120°C (%)	3,93	3,07	-0,86
Retração linear de queima 1140°C (%)	4,84	3,89	-0,95
Densidade aparente pós-queima 1080°C (g/cm ³)	1,820	1,805	-0,015
Densidade aparente pós-queima 1100°C (g/cm ³)	1,887	1,856	-0,031
Densidade aparente pós-queima 1120°C (g/cm ³)	1,943	1,917	-0,026
Densidade aparente pós-queima 1140°C (g/cm ³)	2,010	1,965	-0,045
Deformação piropiástica (mm)	2,54	2,30	0,24
Resistência mecânica pós-queima (kgf/cm ²)	273,2	233,0	-40,190

Pode-se observar uma grande proximidade entre os valores medidos e previstos, confirmando a boa capacidade preditiva dos modelos testada através do R^2 dos mesmos. As propriedades com maior variação foram a deformação pirolástica e a resistência mecânica a flexão, justamente as que apresentaram menores valores de R^2 , 0,883 e 0,901, respectivamente.

Na Tabela 4.25 são mostrados os resultados de verificação para a formulação F-V2.

Tabela 4.25: Comparação entre valores previstos e medidos para formulação F-V2.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm^3)	1,797	1,818	0,021
Absorção de água 1080°C (%)	16,28	16,31	0,03
Absorção de água 1100°C (%)	14,44	14,75	0,31
Absorção de água 1120°C (%)	13,07	12,75	-0,32
Absorção de água 1140°C (%)	11,15	11,50	0,35
Retração linear de queima 1080°C (%)	1,79	1,51	-0,28
Retração linear de queima 1100°C (%)	2,76	2,26	-0,50
Retração linear de queima 1120°C (%)	3,53	3,15	-0,38
Retração linear de queima 1140°C (%)	4,35	3,85	-0,50
Densidade aparente pós-queima 1080°C (g/cm^3)	1,817	1,805	-0,012
Densidade aparente pós-queima 1100°C (g/cm^3)	1,878	1,853	-0,025
Densidade aparente pós-queima 1120°C (g/cm^3)	1,924	1,909	-0,015
Densidade aparente pós-queima 1140°C (g/cm^3)	1,980	1,949	-0,031
Deformação pirolástica (mm)	2,33	2,48	-0,15
Resistência mecânica pós-queima (kgf/cm^2)	281,6	240,9	-40,650

Observa-se uma variação menor desta formulação (F-V2) em relação a F-V1 e, da mesma maneira que na formulação anterior, as propriedades de maior variação foram a deformação pirolástica e a resistência mecânica a flexão.

A partir dos dados analisados para esta tipologia, o modelo linear apresenta-se suficiente para prever variações de propriedades em função de variações nos percentuais de matérias-primas que compõem estas formulações.

4.2 GRÊS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Como primeira etapa para o delineamento experimental da tipologia grês, realizou-se a caracterização química e física das matérias-primas que compõem a tipologia. A partir da caracterização, determinou-se o espaço experimental, os limites de cada componente no estudo.

Na Tabela 4.26 é apresentada a análise química das matérias-primas expressa em percentual de óxidos.

Tabela 4.26: Composição química das matérias-primas para grês.

Matéria-prima	Composição expressa em óxidos (%)										Perda ao fogo*
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	
G-F1	72,52	16,33	0,12	0,93	0,01	0,03	0,42	8,11	0,51	0,01	1,00
G-F2	55,87	9,29	0,26	3,17	0,09	17,55	6,29	0,87	0,74	0,14	5,77
G-F3	59,49	26,81	0,82	0,69	0,01	0,63	0,03	0,34	6,21	0,04	4,05
G-F4	73,36	14,93	0,82	1,51	0,01	1,36	0,01	0,08	4,7	0,02	3,19
G-F5	73,83	0,99	0,07	0,8	0,12	20,08	0,13	0,01	0,03	0,02	3,94
G-P1	65,63	23,07	0,29	0,95	0,01	0,1	0,01	0,08	1,09	0,03	8,74
G-P2	65,66	20,49	1,07	2,39	0,01	0,71	0,12	0,18	1,81	0,16	7,4
G-P3	67,15	18,16	1,12	2,45	0,03	0,89	0,1	0,13	3,45	0,10	5,81
G-P4	52,23	30,86	0,15	1,15	0,07	1,23	0,8	0,91	1,71	0,01	10,86

* 1000°C, 5 minutos.

Como no grês necessita-se de peças com baixa absorção de água (0,5% a 3,0%), queimadas em baixas temperaturas, optou-se pela utilização de materiais aditivos que em mistura com feldspatos atuam como fundentes bastante energéticos. Estas matérias-primas G-F2 e G-F5, como pode ser visualizado em suas análises químicas, possuem quantidades significativas de óxido de magnésio. Na presença de óxidos alcalinos como o de sódio e o de potássio, há a formação de eutéticos, formando fase líquida a baixas temperaturas. Outra característica que pode ser notada é o alto teor de ferro das

matérias-primas de grês em relação às utilizadas em faiança, isto faz com que sejam obtidas pós-queima massas de cor mais escura que as de faiança.

As nove matérias-primas listadas anteriormente foram caracterizadas segundo parâmetros específicos para grês e suas propriedades são listadas na Tabela 4.27.

Tabela 4.27: Caracterização física das matérias-primas destinadas ao grês.

Matéria-prima	Propriedades a cru		Queima 1150°C			Queima 1180°C		
	Dap seco (g/cm ³)	RMF seco (kgf/cm ²)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)
G-F1	1,733	*	1,760	2,96	17,87	1,858	2,57	14,39
G-F2	2,067	*	2,178	2,85	9,28	2,421	5,45	0,88
G-F3	1,735	*	1,616	-1,01	23,19	1,676	-0,34	20,92
G-F4	1,858	*	2,084	3,74	8,58	2,165	4,97	6,35
G-F5	1,830	*	1,847	1,32	18,34	1,858	1,50	18,12
G-P1	1,875	17,5	1,770	0,50	18,95	1,788	0,79	18,33
G-P2	1,834	22,5	2,077	5,99	9,59	2,212	7,79	6,03
G-P3	1,892	24,5	2,130	5,46	8,19	2,221	6,83	5,94
G-P4	1,866	26,5	1,952	5,25	10,91	2,092	7,26	7,54

* Foi impossível conformar corpos-de-prova sem aditivo ligante.

Pode-se observar na caracterização física a presença predominante de materiais de baixa fundência quando avaliados individualmente. O material que se apresenta mais fundente é o G-F2 com absorção de água próxima a zero na temperatura de 1180°C. Esta baixa absorção de água deve-se à presença de óxido de magnésio combinado a óxido de cálcio em sua composição química. Entre as matérias-primas plásticas, nota-se que a G-P4 apresenta maior resistência mecânica à flexão a seco, indicando ser provavelmente o material mais plástico e que apresenta traços de montmorilonita. A perda ao fogo deste material também é elevada devido à presença de certa quantidade de matéria orgânica, o que também aumenta a plasticidade do material.

4.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Baseando-se na caracterização das matérias-primas e nas propriedades que a massa de grês deve apresentar, realizou-se a determinação do espaço experimental a ser estudado.

Determinaram-se quais as quantidades mínimas e máximas de cada matéria-prima podem fazer parte de uma massa para grês. Na Tabela 4.28 são mostrados os limites de trabalho para cada matéria-prima.

Tabela 4.28: Região de trabalho para grês.

Matéria-prima	Limite (%)	
	Mínimo	Máximo
G-F1	10	30
G-F2	0	15
G-F3	0	20
G-F4	0	30
G-F5	0	10
G-P1	0	20
G-P2	5	20
G-P3	10	30
G-P4	7	20

Por ser o material G-F1 feldspato, fonte de sódio que se combina com G-F2 e G-F5, determinou-se que o mesmo deveria estar presente em todas as formulações estudadas em no mínimo 10% e no máximo 30% a fim de evitar-se problemas de deformação pirolástica. Os materiais aditivos de fundência G-F2 e G-F5 devem ser utilizados em pequenas quantidades, uma vez que podem dificultar a desgaseificação da massa e também causar deformação pirolástica. Os dois materiais G-F3 e G-F4 têm características semelhantes. O G-F3 foi utilizado em menor quantidade devido à sua alta refratariedade. Se usado em maior quantidade, o mesmo pode dificultar que a absorção requerida seja atingida.

Entre as matérias-primas plásticas, o caulim G-P1 foi variado de 0 a 20%, a fim de estudar-se a influência do mesmo na deformação pirolástica da massa. Além disso, é uma matéria-prima refratária que também pode diminuir a fundência da massa. Quanto às argilas, a G-P2 apresenta grande quantidade de matéria orgânica, que dificulta a desgaseificação da massa; por isso, seu limite máximo foi de 20%. A G-P4

apresenta limite máximo de 20%, devido à problemas reológicos observados durante a caracterização.

Determinados a região de trabalho e o modelo o qual irá ser ajustado aos dados experimentais (linear), realizou-se o delineamento experimental que é mostrado na Tabela 4.29.

No delineamento experimental, com o objetivo de avaliar-se o erro experimental e a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais, 4 massas foram repetidas. As massas aqui são mostradas em seqüência, mas foram processadas de forma aleatória.

Tabela 4.29: Delineamento experimental para grês.

Composição das massas expressa em percentual em massa de matéria-prima (%)									
Massas	G-F1	G-F2	G-F3	G-F4	G-F5	G-P1	G-P2	G-P3	G-P4
1	28			30		20	5	10	7
1	28			30		20	5	10	7
2	30		20				20	10	20
2	30		20				20	10	20
3	10	15				20	5	30	20
4	30			3	10		20	30	7
4	30			3	10		20	30	7
5	10		20		10	20	20	13	7
5	10		20		10	20	20	13	7
6	15	15	20		10	18	5	10	7
7	25			30	10		5	10	20
8	10		10		10	15	5	30	20
9	10			30		20	20	10	10
10	15	15				20	20	10	20
11	30		8			20	5	30	7
12	10	15		8	10		20	30	7
13	10	15	20	10	10		5	10	20
14	30				10	20	10	10	20

As cinco primeiras massas foram repetidas a fim de avaliar-se o ajuste dos dados experimentais. Todas poderiam ser repetidas, porém, o número de experimentos a serem realizados seria muito grande.

4.2.3 RESULTADO DAS MASSAS PROCESSADAS

Devido à quantidade de materiais plásticos presentes, não se observaram problemas na conformação dos corpos-de-prova para o grês. Os resultados medidos em cada massa serão mostrados e discutidos a seguir.

Na Tabela 4.30, são mostradas as respostas referentes à densidade aparente a seco, resistência mecânica à flexão a seco e deformação pirolástica, após queima a 1180°C.

Avaliou-se a resistência mecânica a seco, pois normalmente peças de grês estão muito sujeitas a quebras na linha produtiva antes da queima.

Tabela 4.30: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de grês processadas.

Massa	DAP seco (g/cm³)	RMF seco (kgf/cm²)	Deformação Pirolástica 1180°C (mm)
1	1,915	27,58	3,73
1	1,941	27,32	3,65
2	1,972	60,69	3,82
2	1,992	48,57	3,55
3	1,991	50,45	3,16
4	1,986	45,77	5,94
4	1,983	41,00	5,53
5	1,953	46,09	3,68
5	1,956	45,25	3,00
6	1,950	36,06	6,75
7	1,975	35,29	7,21
8	2,001	43,60	4,87
9	1,981	43,73	1,98
10	1,998	47,25	3,02
11	1,951	38,98	2,60
12	2,003	40,00	6,66
13	1,995	50,37	8,15
14	2,014	49,94	4,04

Observa-se nas massas repetidas para densidade aparente a seco e deformação pirolástica uma boa repetibilidade nos resultados. Para a resistência mecânica a seco a repetibilidade não é tão boa, devido possivelmente à presença de grande quantidade de defeito nas massas (trincas e poros principalmente).

É complicado avaliar-se o experimento sem análise estatística, porém alguns indícios do comportamento das matérias-primas podem ser levantados. Nas massas com pequenas quantidades de matérias-primas plásticas, massa 1, nota-se um baixo valor na resistência mecânica a flexão a seco, indicando ser esta propriedade bastante influenciada pelos materiais plásticos. Quanto à deformação pirolástica, nota-se que, nas massas onde estão presentes os aditivos fundentes G-F2 e G-F5, o valor da deformação pirolástica é elevado (massas 6, 7, 12 e 13, principalmente). Este comportamento deve-se provavelmente à formação de fase líquida de baixa viscosidade durante a queima.

No diagrama de gresificação, três propriedades foram medidas em quatro temperaturas distintas. As propriedades medidas foram retração linear de queima, absorção de água e densidade aparente pós queima.

Tabela 4.31: Resultados de retração linear e absorção de água para as massas de grês.

Massa	Retração linear (%)				Absorção de água (%)			
	1150°C	1165°C	1180°C	1195°C	1150°C	1165°C	1180°C	1195°C
1	3,38	4,69	5,20	6,27	8,83	6,35	5,44	3,57
1	3,06	4,27	5,16	5,80	8,76	6,74	5,12	3,94
2	3,12	4,40	5,49	5,97	7,65	5,37	3,30	2,03
2	2,91	4,08	4,98	5,75	7,61	5,51	3,61	2,07
3	4,48	5,77	6,49	6,91	6,69	4,74	2,58	2,02
4	4,68	5,97	6,61	7,08	4,80	1,90	0,45	0,04
4	4,73	6,25	6,82	6,92	4,71	2,16	0,94	0,09
5	3,18	4,51	5,28	6,24	8,75	6,39	4,71	2,82
5	3,06	4,23	5,13	5,98	9,10	6,90	5,79	3,71
6	3,73	5,06	6,16	7,05	7,48	5,00	2,91	0,50
7	4,57	6,10	6,76	6,56	4,36	1,44	0,22	0,09
8	3,72	4,71	5,51	6,25	6,77	5,08	3,02	2,01
9	3,94	4,89	5,49	5,95	7,23	5,68	4,52	3,56
10	4,18	5,24	6,09	6,69	7,01	4,76	3,12	1,87
11	2,64	3,62	4,57	5,27	9,56	7,94	6,22	5,05
12	5,67	6,68	7,44	7,26	3,71	1,27	0,09	0,00
13	4,45	5,71	6,56	6,36	4,59	1,74	0,18	0,09
14	3,78	4,98	6,01	6,81	6,14	4,17	2,09	0,36

Na Tabela 4.31 são mostrados os valores medidos experimentalmente de retração linear e absorção de água para cada uma das massas processadas.

Pode-se notar a evolução da eliminação de poros da massa em função da temperatura de queima. Para todas as massas de grês processadas, o aumento da temperatura de queima resultou em uma redução na absorção de água, indicando uma redução da porosidade da massa. Aparentemente, esta diminuição na absorção de água acontece mais rápido em massas onde os aditivos fundentes G-F2 e G-F5 estão presentes (massas 12 e 13). A correta relação entre os aditivos e a diminuição da porosidade será conseguida através da análise estatística dos resultados. A maioria das massas possui características de absorção de água de grês com absorção entre 0,5% e 3,0%, indicando que o espaço amostral e os parâmetros de processamento escolhidos estão adequados. Pode-se notar também boa repetibilidade nos experimentos repetidos.

Os valores de densidade aparente após queima, medidos experimentalmente, são mostrados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32: Resultados densidade aparente pós-queima para as massas de grês.

Massa	Densidade aparente pós-queima (g/cm ³)			
	1150°C	1165°C	1180°C	1195°C
1	2,078	2,165	2,204	2,277
1	2,081	2,154	2,218	2,265
2	2,124	2,206	2,274	2,321
2	2,122	2,202	2,266	2,326
3	2,187	2,263	2,331	2,374
4	2,242	2,341	2,391	2,397
4	2,241	2,336	2,390	2,396
5	2,091	2,175	2,239	2,312
5	2,080	2,161	2,202	2,286
6	2,155	2,247	2,333	2,407
7	2,254	2,357	2,398	2,375
8	2,169	2,234	2,300	2,253
9	2,144	2,200	2,245	2,279
10	2,178	2,258	2,316	2,365
11	2,053	2,110	2,172	2,219
12	2,298	2,384	2,428	2,401
13	2,264	2,359	2,417	2,389
14	2,193	2,268	2,347	2,403

Nas massas 7, 8, 12 e 13, nota-se que entre as temperaturas de 1180°C e 1195°C há uma redução na densidade da massa, provocada pelo excesso de queima das mesmas.

Esta sobrequeima favorece a expansão dos poros fechados da massa devido à expansão de gases presentes no interior destes poros. Em muitos casos, este excesso de queima dificulta o ajuste experimental fazendo com que o R^2 dos modelos nestas condições seja baixo.

4.2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Depois de realizadas as medidas experimentais e feita uma avaliação prévia, realizou-se o ajuste do modelo linear a cada uma das propriedades medidas. Os modelos ajustados e os parâmetros que indicam a qualidade do ajuste serão discutidos a seguir.

Na Tabela 4.33, é mostrado o modelo linear ajustado para densidade aparente a seco, bem como valores estatísticos utilizados na avaliação do ajuste do modelo aos dados.

Tabela 4.33: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	1,926	0,027	0,0000
G-F2	1,969	0,039	0,0000
G-F3	1,892	0,029	0,0000
G-F4	1,927	0,021	0,0000
G-F5	2,060	0,048	0,0000
G-P1	1,945	0,022	0,0000
G-P2	2,040	0,030	0,0000
G-P3	1,981	0,028	0,0000
G-P4	2,138	0,036	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0107			
R^2 do modelo: 0,855			

A partir da avaliação da significância do modelo e do R^2 , pode-se concluir que o modelo linear se ajustou adequadamente aos dados experimentais e possui boa capacidade preditiva. O modelo linear apresentou melhor ajuste a esta propriedade na amostra com R^2 mais elevado. Ao avaliar-se a influência de cada matéria-prima nota-se que todas se apresentam significantes, isto é, alterações no percentual de qualquer matéria-prima irá influenciar no valor da densidade aparente a seco da massa. O material com maior coeficiente e logo o que mais influencia o aumento a densidade é o

G-P4, material argiloso que possui traços de montmorilonita em sua composição. O material que mais influencia a redução da densidade aparente a seco é G-F3, material rochoso de baixo empacotamento. Pode-se notar que há interação entre as matérias-primas já nesta propriedade. O material G-P4, quando caracterizado individualmente, apresenta valores medianos de densificação, já em mistura é o que tem maior coeficiente. Para os demais materiais, o comportamento em mistura é semelhante ao comportamento individual, para esta propriedade.

Outra propriedade a cru analisada no grês foi a resistência mecânica à flexão a seco. O modelo linear ajustado a esta propriedade é mostrado na Tabela 4.34.

Tabela 4.34: Ajuste do modelo linear a resistência mecânica a flexão a seco.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	32,21	9,91	0,0117
G-F2	33,83	14,64	0,0496
G-F3	47,44	10,81	0,0023
G-F4	22,58	7,65	0,0184
G-F5	28,99	17,84	0,1429
G-P1	35,56	8,12	0,0023
G-P2	68,18	11,23	0,0003
G-P3	42,45	10,38	0,0035
G-P4	87,23	13,46	0,0002
Significância do modelo (P): 0,0283			
R² do modelo: 0,619			

Avaliando-se o ajuste do modelo linear para resistência mecânica a seco, nota-se um valor de R² bastante baixo, indicando baixa capacidade preditiva do modelo. Não se observou falta de ajuste e o modelo é significativo, porém há a necessidade de trabalhar-se com regiões experimentais mais bem definidas ou utilizar modelos mais complexos para que se possa conseguir boas previsões. Em relação às matérias-primas, a única que não apresenta significância é a G-F5. Não se pode estimar com certeza como modificações no percentual deste material irão modificar o valor da resistência mecânica a seco.

Pode-se observar que os maiores coeficientes para esta propriedade são dos materiais argilosos. A presença destes nas massas aumenta a resistência mecânica a seco dos corpos-de-prova. Entre os materiais plásticos, o que apresenta maior destaque é o

G-P4, com maior valor de coeficiente; logo, com maior influencia sobre a propriedade em estudo.

Às três propriedades medidas no diagrama de gresificação, ajustou-se o modelo linear que será mostrado e discutido a seguir.

Nas Tabelas de 4.35 a 4.38 são mostrados os ajustes do modelo linear a absorção de água de corpos-de-prova queimados a 1150°C, 1165°C, 1180°C e 1190°C.

Avaliando-se o ajuste do modelo, nota-se grande significância associada à alta capacidade preditiva, valores de R^2 próximo a 1. Na maior temperatura de queima, nota-se uma redução no valor do R^2 . Esta redução deve-se a um aumento da complexidade das reações durante a queima. Em altas temperaturas, a quantidade de fase líquida formada é grande, havendo também grande número de interações entre as matérias-primas. Provavelmente, queimas em maiores temperaturas resultariam em modelos com R^2 ainda menores e, possivelmente, necessidade da utilização de modelos mais complexos ou regiões experimentais mais restritas.

Tabela 4.35: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1150°C).

Termo	Coeficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	7,47	0,77	0,0000
G-F2	12,83	0,84	0,0000
G-F3	12,83	0,84	0,0000
G-F4	5,82	0,59	0,0000
G-F5	-4,28	1,39	0,0150
G-P1	13,73	0,63	0,0000
G-P2	5,37	0,87	0,0003
G-P3	6,38	0,81	0,0000
G-P4	2,45	1,05	0,0471
Significância do modelo (P): 0,0000			
R^2 do modelo: 0,975			

Tabela 4.36: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1165°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	4,16	0,69	0,0003
G-F2	-2,47	1,02	0,0408
G-F3	10,90	0,75	0,0000
G-F4	3,29	0,53	0,0003
G-F5	-8,85	1,24	0,0001
G-P1	13,13	0,56	0,0000
G-P2	3,39	0,78	0,0024
G-P3	5,06	0,72	0,0001
G-P4	1,02	0,93	0,3060
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,970			

Tabela 4.37: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,00	0,93	0,0643
G-F2	-4,39	1,38	0,0129
G-F3	9,00	1,02	0,0000
G-F4	2,98	0,72	0,0033
G-F5	-9,63	1,68	0,0004
G-P1	11,15	0,76	0,0000
G-P2	3,03	1,06	0,0209
G-P3	3,41	0,98	0,0082
G-P4	-2,20	1,27	0,1204
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,971			

Tabela 4.38: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1195°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	-0,09	1,13	0,9390
G-F2	-4,45	1,66	0,0281
G-F3	6,81	1,23	0,0005
G-F4	3,65	0,87	0,003
G-F5	-11,18	2,03	0,0006
G-P1	7,24	0,92	0,0001
G-P2	1,84	1,28	0,1866
G-P3	4,89	1,18	0,0032
G-P4	-0,87	1,53	0,5865
Significância do modelo (P): 0,0005			
R² do modelo: 0,936			

A avaliação dos termos que compõem o modelo linear, ajustado à temperatura de 1150°C, mostra que todos apresentam significância, isto é, pode-se afirmar como modificações no percentual das matérias-primas irão influenciar na propriedade medida.

Pode-se notar que o material que mais diminui a absorção de água é o G-F5, com coeficiente negativo.

Avaliando-se o comportamento das matérias-primas caracterizadas individualmente na Tabela 4.27, nota-se que o material G-F5 é um dos que mais aumenta a absorção de água; já em mistura, é o que mais diminui a absorção. Este comportamento distinto individual e em mistura deve-se à interação entre os materiais. O material G-F5 por apresentar óxido de magnésio em sua composição forma eutéticos com óxido de sódio e potássio, reduzindo assim a temperatura de formação de fase líquida. O mesmo comportamento é apresentado pelo material G-F2 na temperatura de 1165°C e superiores.

Em todas as temperaturas, o material mais refratário, isto é, com maiores coeficientes positivos para a absorção de água foi o G-P1. Esta refratariedade pode ser explicada pela ausência de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos em sua composição (Tabela 4.26). Outros materiais muito fundentes, principalmente nas temperaturas de 1180°C e 1195°C, são G-P4 e G-F1, que apresentam em suas composições teores significativos de óxido de sódio, potássio e magnésio.

Nas Tabelas de 4.39 a 4.42, são mostrados os ajustes do modelo linear para a retração linear de queima, medida em corpos-de-prova queimados a 1150°C, 1165°C, 1180°C e 1195°C.

Da mesma maneira que na absorção de água, nas temperaturas de 1150°C, 1165°C e 1180°C, o ajuste do modelo aos dados experimentais é bom, com modelo significativo e valores de R^2 próximos a 1, indicando boa capacidade preditiva do modelo.

Na temperatura de 1195°C, observa-se uma redução no R^2 e também redução de significância do modelo. A piora do ajuste em relação a temperaturas mais baixas tem o mesmo motivo da absorção de água. Ocorre um aumento nas reações e formação de novas fases na temperatura de 1195°C.

Avaliando-se os termos que compõem o modelo, nota-se que todos apresentam significância nas quatro temperaturas medidas. Quanto à influência, quanto maior for o coeficiente, mais a matéria-prima irá aumentar a retração linear de queima da massa.

Os materiais G-F2 e G-F5 apresentam altos coeficientes, indicando que os mesmos aumentam a retração de queima eliminando assim porosidade da massa. Estes dois materiais na caracterização individual apresentam baixa retração linear de queima.

O material mais estável que reduz a retração linear de queima é o G-F3. Este material, quando caracterizado individualmente, também apresenta valores de retração linear bastante baixos, indicando que o material praticamente não muda seu comportamento individual e em mistura.

Ao contrário do que se observou no ajuste do modelo linear para absorção de água para o grês, o comportamento das matérias-primas na retração linear praticamente não se altera à medida que a temperatura de queima aumenta.

Tabela 4.39: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1150°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,91	0,30	0,0000
G-F2	7,46	0,44	0,0000
G-F3	0,55	0,33	0,1263
G-F4	4,49	0,23	0,0000
G-F5	7,77	0,54	0,0000
G-P1	1,71	0,24	0,0001
G-P2	5,09	0,34	0,0000
G-P3	4,51	0,31	0,0000
G-P4	4,46	0,41	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,962			

Tabela 4.40: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1165°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	4,71	0,54	0,0000
G-F2	9,00	0,80	0,0000
G-F3	1,60	0,59	0,0270
G-F4	5,73	0,42	0,0000
G-F5	9,69	0,98	0,0000
G-P1	2,49	0,45	0,0005
G-P2	5,89	0,62	0,0000
G-P3	5,40	0,57	0,0000
G-P4	5,58	0,74	0,0001
Significância do modelo (P): 0,0003			
R² do modelo: 0,945			

Tabela 4.41: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	5,83	0,47	0,0000
G-F2	10,05	0,69	0,0000
G-F3	2,85	0,51	0,0005
G-F4	5,99	0,36	0,0000
G-F5	10,57	0,84	0,0000
G-P1	3,54	0,38	0,0000
G-P2	6,44	0,53	0,0000
G-P3	5,73	0,49	0,0000
G-P4	6,36	0,64	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0002			
R² do modelo: 0,951			

Tabela 4.42: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1195°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	6,75	0,63	0,0000
G-F2	9,37	0,93	0,0000
G-F3	3,76	0,68	0,0006
G-F4	5,58	0,48	0,0000
G-F5	10,31	1,13	0,0000
G-P1	5,79	0,51	0,0000
G-P2	6,78	0,71	0,0000
G-P3	5,60	0,66	0,0000
G-P4	6,06	0,85	0,0001
Significância do modelo (P): 0,0199			
R² do modelo: 0,827			

Como última propriedade medida no diagrama de gresificação avaliou-se o ajuste do modelo linear à densidade aparente após queima. Nas Tabelas de 4.43 a 4.46, são mostrados os modelos ajustados para esta propriedade, medida em corpos-de-prova queimados em quatro temperaturas.

Em nenhuma das quatro temperaturas medidas e avaliadas observou-se falta de ajuste ou falta de significância do modelo linear ajustado.

Os modelos apresentaram valores de R² próximos a 1, mostrando ter boa capacidade preditiva.

O menor valor de R^2 foi observado na temperatura de 1195°C, também devido à complexidade nas reações e a formação de fase líquida. Outro fator que influencia na diminuição do valor do R^2 é a queima excessiva de algumas massas conforme mostrado e discutido na Tabela 4.32.

Tabela 4.43: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1150°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,122	0,029	0,0000
G-F2	2,430	0,042	0,0000
G-F3	1,914	0,031	0,0000
G-F4	2,185	0,022	0,0000
G-F5	2,623	0,052	0,0000
G-P1	1,910	0,024	0,0000
G-P2	2,221	0,033	0,0000
G-P3	2,173	0,030	0,0000
G-P4	2,337	0,039	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,979			

Tabela 4.44: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1165°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,239	0,026	0,0000
G-F2	2,571	0,039	0,0000
G-F3	1,981	0,029	0,0000
G-F4	2,268	0,020	0,0000
G-F5	2,786	0,047	0,0000
G-P1	1,942	0,022	0,0000
G-P2	2,294	0,030	0,0000
G-P3	2,222	0,028	0,0000
G-P4	2,397	0,036	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,986			

Tabela 4.45: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,332	0,038	0,0000
G-F2	2,660	0,057	0,0000
G-F3	2,044	0,042	0,0000
G-F4	2,280	0,030	0,0000
G-F5	2,845	0,069	0,0000
G-P1	2,020	0,031	0,0000
G-P2	2,307	0,044	0,0000
G-P3	2,260	0,040	0,0000
G-P4	2,470	0,052	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,969			

Tabela 4.46: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1195°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	2,461	0,057	0,0000
G-F2	2,727	0,085	0,0000
G-F3	2,104	0,062	0,0000
G-F4	2,226	0,044	0,0000
G-F5	2,736	0,103	0,0000
G-P1	2,191	0,047	0,0000
G-P2	2,388	0,065	0,0000
G-P3	2,148	0,060	0,0000
G-P4	2,347	0,078	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0049			
R² do modelo: 0,883			

As matérias-primas que mais atuam densificando a massa de grês são a G-F2 e G-F5, que são os aditivos fundentes que reduzem muito a porosidade das massas. Os materiais com menores coeficientes para densidade aparente pós-queima são G-F3 e G-P1, que são materiais bastante refratários com pequenas quantidade de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos na composição.

A última propriedade avaliada para a tipologia grês é a deformação piropilástica das massas queimadas na temperatura de 1180°C. O modelo ajustado e a qualidade do modelo são apresentados na Tabela 4.47.

Tabela 4.47: Ajuste do modelo linear a deformação pirolástica queimada a 1180°C.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
G-F1	6,28	0,61	0,0000
G-F2	11,82	0,90	0,0000
G-F3	4,96	0,66	0,0001
G-F4	6,17	0,47	0,0000
G-F5	18,02	1,09	0,0000
G-P1	-2,53	0,50	0,0010
G-P2	-0,86	0,69	0,2473
G-P3	3,53	0,64	0,0005
G-P4	3,03	0,82	0,0063
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,984			

Como pode ser observado pela significância e pelo R^2 , o modelo linear, ajustado aos dados experimentais da deformação pirolástica, apresenta significância e boa capacidade preditiva.

Na avaliação dos termos que compõem o modelo, apenas o material G-P2 não apresenta significância e não se pode ter certeza em afirmar como alterações no percentual deste material irão influenciar no valor da deformação pirolástica de uma massa.

Os materiais que mais aumentam a deformação são G-F2 e G-F5, devido à formação de fase líquida de baixa viscosidade.

A fim de conter-se a deformação pirolástica, o material mais indicado é o G-P1, por ser um material bastante inerte, formando estruturas que dificultam a deformação dos corpos-de-prova.

Os modelos avaliados mostrarem-se bem ajustados aos dados experimentais e serão avaliados quanto a sua capacidade preditiva.

4.2.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO

Com a finalidade de avaliar-se a capacidade preditiva dos modelos, duas massas foram processadas respeitando os limites de cada matéria-prima e os parâmetros estipulados para esta tipologia. Na Tabela 4.48, são mostradas as duas massas utilizadas como experimento de verificação dos modelos ajustados.

Tabela 4.48: Massas para verificação da capacidade preditiva dos modelos para grês.

Matéria-prima	Percentual em massa (%)	
	G-V3	G-V4
G-F1	15	30
G-F2	10	9
G-F3		
G-F4	15	
G-F5	2,5	3
G-P1	13	
G-P2	18	20
G-P3	16,5	30
G-P4	10	8

Na Tabela 4.49 são mostrados para a formulação G-V3 os valores previstos pelos modelos, os medidos experimentalmente e a variação entre eles, que é a diferença entre o valor medido e o previsto (previsto – medido). Não se apresenta esta diferença em forma percentual, pois em algumas propriedades que serão avaliadas adiante, o valor do previsto ou do medido é igual a zero.

Na avaliação da qualidade do ajuste e da capacidade preditiva, observou-se que todos os modelos ajustados para a tipologia grês apresentavam boa capacidade preditiva com valores de R^2 próximos a 1. Esta avaliação pode ser confirmada ao avaliar-se as Tabelas 4.49 e 4.50, onde se nota uma variação pequena entre o valor previsto e o medido.

Na massa de verificação G-V3, ao avaliar-se a absorção de água pode-se observar que na temperatura de 1195°C ocorre a maior variação entre o valor medido e o previsto. Este fato deve-se à redução do valor de R^2 em função da temperatura de queima. O mesmo fato ocorre para retração linear de queima e para densidade aparente pós-queima, também pela diminuição do R^2 do modelo.

Tabela 4.49: Resultados massa de verificação G-V3.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,977	1,987	-0,010
Resistência mecânica a seco (kgf/cm ²)	41,13	44,04	-2,91
Absorção de água 1150°C (%)	6,30	5,97	0,33
Absorção de água 1165°C (%)	4,03	3,78	0,25
Absorção de água 1180°C (%)	2,75	2,41	0,34
Absorção de água 1195°C (%)	1,90	1,18	0,72
Retração linear de queima 1150°C (%)	4,51	4,53	-0,02
Retração linear de queima 1165°C (%)	5,65	5,63	0,02
Retração linear de queima 1180°C (%)	6,35	6,36	-0,01
Retração linear de queima 1195°C (%)	6,69	6,80	-0,11
Densidade aparente pós-queima 1150°C (g/cm ³)	2,193	2,204	-0,011
Densidade aparente pós-queima 1165°C (g/cm ³)	2,274	2,285	-0,011
Densidade aparente pós-queima 1180°C (g/cm ³)	2,322	2,335	-0,013
Densidade aparente pós-queima 1195°C (g/cm ³)	2,358	2,374	-0,016
Deformação pirolástica (mm)	4,05	4,5	-0,45

Quanto às propriedades das massas medidas, as duas apresentam valores de absorção de água na temperatura de 1180°C entre 0,5% e 3,0%, valores que estão de acordo com a norma NBR 13817 grupo Bib, no qual o grês se enquadra.

Na Tabela 4.50 são mostrados os resultados para a massa de verificação da capacidade preditiva do modelo G-V4.

Para esta massa, a propriedade que apresenta maiores variações entre medido e previsto foi a resistência mecânica à flexão a seco, propriedade que apresenta valor de R² menor que o observado nas demais propriedades.

Ao comparar-se as previsões realizadas para faiança e para o grês, nota-se modelos com capacidades preditivas bastante semelhantes. Nos dois sistemas, à medida que as temperaturas de queima aumentam, as capacidades preditivas apresentam tendência a piorarem.

Tabela 4.50: Resultados massa de verificação G-V4.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	1,982	1,986	-0,004
Resistência mecânica a seco (kgf/cm ²)	44,04	37,56	6,48
Absorção de água 1150°C (%)	5,34	4,48	0,86
Absorção de água 1165°C (%)	2,76	2,17	0,59
Absorção de água 1180°C (%)	1,22	0,90	0,32
Absorção de água 1195°C (%)	0,72	0,18	0,54
Retração linear de queima 1150°C (%)	4,70	5,17	-0,47
Retração linear de queima 1165°C (%)	5,97	6,33	-0,36
Retração linear de queima 1180°C (%)	6,71	6,96	-0,25
Retração linear de queima 1195°C (%)	6,91	7,08	-0,17
Densidade aparente pós-queima 1150°C (g/cm ³)	2,225	2,263	-0,038
Densidade aparente pós-queima 1165°C (g/cm ³)	2,316	2,350	-0,034
Densidade aparente pós-queima 1180°C (g/cm ³)	2,373	2,392	-0,019
Densidade aparente pós-queima 1195°C (g/cm ³)	2,399	2,410	-0,011
Deformação pirolástica (mm)	5,10	5,52	-0,42

Os modelos lineares ajustados aos dados experimentais para a tipologia grês mostraram-se suficientes para prever as variações nos valores das propriedades em função de modificações nos percentuais de matérias-primas. Os modelos ainda apresentaram alta capacidade preditiva.

Pode-se ainda observar que se deve tomar o cuidado de evitar massas com excesso de fundência, que estejam sendo sobrequeimadas. A presença de tais massas no delineamento experimental dificulta o ajuste dos modelos e diminui sua capacidade preditiva, como pode ser observado nas propriedades medidas a 1195°C.

4.3 PORCELANA

4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Foram dez as matérias-primas utilizadas no delineamento realizado para a tipologia porcelana. Na Tabela 4.51 é mostrada a análise química destas matérias-primas.

Tabela 4.51: Composição química das matérias-primas para porcelana.

Matéria-prima	Composição expressa em óxidos (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Perda ao fogo*
P-F1	65,78	17,92	0,02	0,09	0,00	0,02	0,09	3,34	11,50	0,00	0,45
P-I1	0,09	99,34	0,01	0,08	0,00	0,02	0,04	0,41	0,01	0,00	0,00
P-P1	60,76	23,84	1,01	2,06	0,01	1,03	0,19	0,05	3,22	0,15	7,67
P-P2	64,10	20,77	1,06	2,46	0,01	1,06	0,19	0,08	4,01	0,12	6,15
P-P3	59,07	24,25	0,84	2,88	0,01	1,36	0,07	0,07	3,04	0,16	8,26
P-P4	68,91	18,51	1,33	1,75	0,00	0,60	0,08	0,01	1,15	0,00	7,66
P-P5	59,35	21,82	0,29	1,21	0,01	3,52	1,46	3,33	0,48	0,07	7,69
P-P6	45,16	37,58	0,36	2,61	0,00	0,06	0,01	0,02	0,85	0,05	13,20
P-P7	48,83	35,04	0,35	1,47	0,02	0,27	0,02	0,06	1,90	0,02	12,02
P-P8	46,85	36,91	0,09	0,47	0,00	0,04	0,01	0,03	1,23	0,00	13,85

*1000°C, 5 minutos.

O material P-F1 é um feldspato a base de óxido de potássio e óxido de sódio como pode ser visualizado na análise química. O material ainda apresenta baixo teor de óxido de ferro fazendo com que este apresente cor bastante clara.

P-I1 é uma alumina eletrofundida com pequena quantidade de contaminantes, basicamente Na₂O.

No que diz respeito aos materiais plásticos, os três primeiros, P-P1, P-P2 e P-P3, apresentam características semelhantes, diferenciando-se nos teores de Fe₂O₃, MgO e K₂O. Estas diferenças originam diferenças de fundência nos três materiais.

O material P-P4 trata-se de uma argila caulínica bastante refratária, praticamente isenta de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos em sua composição.

P-P5 é uma argila bentonítica, com elevados percentuais de MgO, CaO e Na₂O. A presença destes óxidos torna este material um fundente enérgico.

Os materiais plásticos, P-P6, P-P7 e P-P8, são caulins refratários devido à ausência de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Estes dez materiais foram caracterizados fisicamente em condições adequadas à tipologia porcelana. Na Tabela 4.52 é mostrada a caracterização realizada nos materiais.

Tabela 4.52: Caracterização física das matérias-primas destinadas a porcelana.

Matéria-prima	Propriedades a cru		Queima 1160°C			Queima 1180°C		
	Dap seco (g/cm ³)	RMF seco (kgf/cm ²)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)	Dap (g/cm ³)	Retração Linear (%)	Absorção de água (%)
P-F1	1,556	*	2,602	6,89	12,50	2,614	11,61	3,90
P-I1	**							
P-P1	1,700	18,4	1,794	13,46	0,28	2,123	13,54	0,09
P-P2	1,706	21,7	1,868	13,34	0,09	1,937	13,34	0,09
P-P3	1,714	16,3	1,742	13,82	0,09	1,803	13,62	0,05
P-P4	1,867	27,4	2,044	4,78	10,80	2,112	5,30	10,29
P-P5	***							
P-P6	1,737	19,2	2,399	3,91	18,56	2,367	4,67	16,98
P-P7	1,760	15,5	2,039	6,73	10,47	2,067	7,60	8,66
P-P8	1,686	8,4	2,434	3,44	21,44	2,404	4,33	20,21

* foi impossível conformar corpos-de-prova sem um aditivo plástico.

** foi impossível conformar corpos-de-prova mesmo com aditivo plástico.

*** foi impossível conformar corpos-de-prova pela excessiva plasticidade.

Todas as matérias-primas foram caracterizadas nas temperaturas de 1160°C e 1180°C. Estas foram escolhidas, pois os materiais P-P1, P-P2 e P-P3 apresentam absorção de água praticamente igual a zero. Caso as queimas fossem realizadas em temperaturas superiores, estas três matérias-primas estariam excessivamente queimadas e a avaliação não seria correta.

O material P-F1, feldspato a base de potássio, apresenta-se refratário em comparação às três primeiras argilas já citadas.

Entre os caulins utilizados, P-P6, P-P7 e P-P8, nota-se semelhança na composição química e propriedades dos mesmos. A maior diferença observa-se no

material P-P7, que apresenta maior fundência devido à presença de óxido de magnésio e óxido de potássio em sua composição.

4.3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Baseando-se na caracterização química e física das matérias-primas, determinou-se a região experimental a qual será trabalhada, isto é, definiram-se os limites das matérias-primas e suas restrições de combinações. Na Tabela 4.53 são mostrados os limites de trabalho para cada matéria-prima.

Tabela 4.53: Região de trabalho para porcelana.

Matéria-prima	Limite (%)	
	Mínimo	Máximo
P-F1	15	25
P-I1	35	45
P-P1	0	25
P-P2	0	25
P-P3	0	25
P-P4	0	25
P-P5	0	5
P-P6	0	25
P-P7	0	25
P-P8	0	25

Outra restrição imposta foi de que o somatório de P-P1 + P-P2 + P-P3 + P-P4 + P-P5 deveria ser maior que 15% e menor que 30%. Além disso, o somatório de P-P6 + P-P7 + P-P8 deve ser menor que 40%.

Como se trabalhou com apenas um feldspato, o mesmo esteve presente em todas as massas. Determinou-se como mínimo 15% e, para evitar-se excesso de fundência, trabalhou-se com máximo de 25%. Da mesma maneira, utilizou-se apenas um material inerte que apresentou mínimo de 35%. Abaixo deste valor pode-se comprometer a resistência mecânica pós-queima. Um máximo de 45% foi usado, devido a refratariedade excessiva deste material.

Nas quatro primeiras argilas, o máximo permitido foi de 25% e para a argila P-P5 o máximo foi de 5%, devido a formação de suspensões de elevada viscosidade.

Quanto à restrição imposta ao somatório dos percentuais das argilas, este deve ser maior que 15%, o que assegura uma plasticidade adequada da massa, e menor que 40%, para não se trabalhar com massas isentas de caulim. Todos os caulins, devido a suas características semelhantes, variaram de 0 a 25% e o somatório dos percentuais dos mesmos não deve ultrapassar 40%.

Com a região experimental determinada, e escolhido o modelo linear, determinaram-se as massas a serem processadas. Na Tabela 4.54, são mostradas as massas para a tipologia porcelana com os percentuais de cada material.

Tabela 4.54: Delineamento experimental para porcelana.

Composição das massas expressa em percentual em massa de matéria-prima (%)										
Massas	P-F1	P-I1	P-P1	P-P2	P-P3	P-P4	P-P5	P-P6	P-P7	P-P8
1	15	35		25				25		
1	15	35		25				25		
2	15	35	25						25	
2	15	35	25						25	
3	15	35			25					25
3	15	35			25					25
4	25	45				25	5			
4	25	45				25	5			
5	15	35				25			25	
5	15	35				25			25	
6	25	35		25	5				10	
7	15	45		10			5		25	
8	25	35	10				5	25		
9	15	35	25				5			20
10	25	35			25		5		10	
11	25	35				15				25
12	15	35				25	5	20		
13	25	45	25	5						
14	15	45			15			25		
15	15	45		10			5			25

As cinco primeiras massas apresentam replicação, para se avaliar as variações experimentais e a falta de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Todas as massas respeitam a região experimental e restrições impostas a esta.

4.3.3 RESULTADO DAS MASSAS PREPARADAS

As massas do delineamento experimental foram processadas seguindo especificações e os resultados obtidos para cada massas serão mostrados e avaliados individualmente e, em seguida, utilizados para o ajuste do modelo linear.

Na Tabela 4.55, são mostrados os resultados de densidade aparente a seco, resistência mecânica a flexão pós-queima e deformação pirolástica para as massas processadas.

Tabela 4.55: Deformação pirolástica, resistência mecânica pós-queima e densidade aparente a seco para cada um das massas de porcelana.

Massa	DAP seco	RMF pós queima	Deformação
	(g/cm ³)	1240°C (kgf/cm ²)	Pirolástica 1240°C (mm)
1	2,136	1027,5	4,8
1	2,173	1032,1	4,2
2	2,073	1087,8	3,8
2	2,106	1110,4	5,4
3	2,220	948,7	4,3
3	2,204	938,4	4,0
4	2,245	1312,1	16,9
4	2,245	1331,2	17,8
5	2,196	689,9	3,2
5	2,162	773,6	4,1
6	2,134	828,6	17,9
7	2,307	1181,1	5,7
8	2,227	1065,0	7,9
9	2,230	1114,9	4,3
10	2,250	1110,2	18,4
11	2,174	856,3	4,8
12	2,182	819,2	4,2
13	2,175	1090,3	17,7
14	2,192	875,8	4,7
15	2,327	938,5	4,1

Avaliando-se preliminarmente, sem a utilização de ferramentas estatísticas, pode-se notar uma repetibilidade nos ensaios, isto é, os valores das massas repetidas são próximos principalmente na densidade aparente e resistência mecânica pós queima.

Já se pode notar a tendência de alguns materiais como P-I1, alumina. Nas massas onde está presente em alto percentual, 45%, aumenta a densidade aparente a seco e aumenta a também a resistência mecânica pós-queima (massas 4, 7 e 13).

Na deformação pirolástica, pode-se notar que nas massas onde os percentuais das matérias-primas P-P6, P-P7 e P-P8 são baixos, a deformação é elevada, indicando que estes materiais reduzem a deformação das massas (massas 4, 10 e 13, principalmente).

Nas Tabelas 4.56 e 4.57, são mostrados os dados referentes ao diagrama de gresificação para cada uma das massas processadas.

Tabela 4.56: Resultados de retração linear e absorção de água para as massas destinadas a porcelana queimadas em 4 temperaturas diferentes, para porcelana.

Massa	Retração Linear de Queima (%)				Absorção de Água (%)			
	1180 °C	1200 °C	1220 °C	1240 °C	1180 °C	1200 °C	1220 °C	1240 °C
1	8,05	8,28	9,01	8,75	1,94	1,64	0,64	0,60
1	7,89	8,10	8,87	8,49	2,36	1,97	1,65	1,37
2	9,74	10,42	10,66	10,05	0,64	0,23	0,28	0,23
2	9,08	9,46	9,86	9,69	0,82	0,82	0,32	0,27
3	7,49	7,68	8,39	8,23	2,60	2,41	1,47	1,36
3	7,53	8,09	7,92	8,20	2,70	1,93	2,69	1,78
4	7,44	7,92	10,48	7,99	0,44	0,53	0,00	0,00
4	7,48	7,97	8,39	7,95	0,48	0,00	0,00	0,04
5	5,14	5,63	5,89	6,41	5,44	4,42	4,02	3,06
5	4,84	5,54	6,57	6,34	6,28	5,18	3,91	3,78
6	8,90	8,59	6,86	5,08	0,04	0,04	0,04	0,36
7	6,35	6,85	7,37	7,65	1,60	0,71	0,22	0,04
8	6,82	7,39	7,90	7,90	2,11	0,81	0,77	0,27
9	7,59	8,17	8,52	8,52	1,72	0,90	0,92	0,41
10	7,10	7,92	7,46	6,94	0,00	0,04	0,00	0,09
11	4,63	6,20	7,36	7,68	6,46	4,64	3,03	1,90
12	4,05	4,90	5,60	6,00	7,61	6,35	5,40	4,03
13	8,64	8,92	8,81	8,38	0,09	0,00	0,00	0,04
14	4,67	5,22	5,86	6,08	7,40	6,50	5,60	5,16
15	4,97	5,54	5,89	6,12	4,98	4,23	3,74	3,29

Através do diagrama de gresificação, pode-se determinar a temperatura mais adequada de queima de uma determinada massa e também a influência da matéria-prima aumentando ou diminuindo a fundência da massa.

Avaliando-se preliminarmente a influência das matérias-primas, nota-se que a presença do material P-P5 aumenta a fundência das massas fazendo com que as mesmas atinjam absorção igual a zero em menores temperaturas (massas 4, 7, 8, 9 e 10).

Tabela 4.57: Densidade aparente pós-queima para as massas destinadas a porcelana nas 4 temperaturas de queima, para porcelana.

Massa	Densidade Aparente pós-queima (g/cm ³)			
	1180 °C	1200 °C	1220 °C	1240 °C
1	2,634	2,640	2,678	2,676
1	2,664	2,676	2,709	2,702
2	2,659	2,685	2,694	2,686
2	2,649	2,676	2,696	2,694
3	2,665	2,676	2,720	2,723
3	2,652	2,689	2,656	2,702
4	2,726	2,771	2,794	2,761
4	2,753	2,793	2,799	2,775
5	2,474	2,528	2,536	2,578
5	2,416	2,477	2,528	2,532
6	2,694	2,681	2,507	2,376
7	2,707	2,753	2,787	2,821
8	2,655	2,702	2,731	2,755
9	2,688	2,727	2,738	2,750
10	2,725	2,740	2,719	2,666
11	2,429	2,535	2,610	2,672
12	2,376	2,446	2,476	2,529
13	2,779	2,807	2,773	2,722
14	2,453	2,501	2,544	2,560
15	2,605	2,652	2,670	2,696

Como citado anteriormente, na tipologia grês, à medida que a temperatura de queima aumenta, a densidade aparente da massa também aumenta, até o ponto em que esta situação se inverte. Isto é, em temperaturas de queima excessivas, a densidade passa a reduzir devido à expansão de gases no interior da massa.

Podem-se observar massas com densidade aparente pós-queima reduzida, à medida que a temperatura aumenta (massas 6, 10 e 13 principalmente).

Em massas com elevadas temperaturas de queima, como é o caso da porcelana é bastante complicado delinear-se experimentos de tal maneira que esta inversão não ocorra.

4.3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Ao conjunto de dados experimentais mostrados nas Tabelas 4.55, 4.56 e 4.57, realizou-se o ajuste de modelos lineares, os quais através de seus coeficientes e demais dados estatísticos serão aqui avaliados e discutidos. Os dados estatísticos a serem avaliados são os mesmos avaliados na faiança e grês.

Na Tabela 4.58, é mostrado o modelo estatístico ajustado e a avaliação do mesmo para a densidade aparente a seco.

Tabela 4.58: Ajuste do modelo linear a densidade aparente a seco.

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	2,149	0,084	0,0000
P-I1	2,403	0,077	0,0000
P-P1	2,037	0,042	0,0000
P-P2	2,141	0,047	0,0000
P-P3	2,161	0,046	0,0000
P-P4	2,105	0,040	0,0000
P-P5	2,929	0,152	0,0000
P-P6	2,154	0,039	0,0000
P-P7	2,198	0,040	0,0000
P-P8	2,257	0,039	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0014			
R² do modelo: 0,882			

O modelo ajustado aos dados de densidade aparente a seco apresenta significância com P do modelo menor que 0,05, e boa capacidade preditiva com R² próximo a 1. Todos os termos do modelo são significantes, isto é, pode-se afirmar com certeza que alterações nos percentuais das matérias-primas irão alterar o valor da densidade aparente a seco da massa.

Quanto maior o coeficiente, mais a matéria-prima aumenta a densidade da massa, assim o material que mais densifica é o P-P5, seguido pelo P-I1. O motivo desta densificação

é distinto. O P-P5 densifica por ser material de alta plasticidade; já o P-I1 é material com alta densidade real.

A seguir, serão mostrados e discutidos os ajustes realizados em propriedades pós-queima. Nas Tabelas 4.59 a 4.62, são mostrados os ajustes realizados para absorção de água nas temperaturas de 1180°C, 1200°C, 1220°C e 1240°C, respectivamente.

Tabela 4.59: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	-1,55	4,69	0,7479
P-I1	5,71	4,32	0,2155
P-P1	-3,07	2,34	0,2189
P-P2	-4,32	2,63	0,1321
P-P3	-1,75	2,57	0,5124
P-P4	4,87	2,26	0,0565
P-P5	-11,34	8,50	0,2116
P-P6	10,61	2,19	0,0007
P-P7	5,96	2,25	0,0242
P-P8	9,36	2,17	0,0015
Significância do modelo (P): 0,0191			
R² do modelo: 0,787			

Tabela 4.60: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1200°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	-2,83	2,40	0,2652
P-I1	-3,42	4,28	0,4426
P-P1	5,63	3,93	0,1825
P-P2	-2,19	2,14	0,3289
P-P3	-0,25	2,34	0,9181
P-P4	4,72	2,06	0,0446
P-P5	-11,11	7,75	0,1820
P-P6	8,20	2,00	0,0021
P-P7	4,15	2,05	0,0703
P-P8	6,79	1,98	0,0064
Significância do modelo (P): 0,0328			
R² do modelo: 0,757			

Tabela 4.61: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1220°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	-4,34	3,96	0,2988
P-I1	4,72	3,64	0,2239
P-P1	-1,40	1,97	0,4942
P-P2	-2,43	2,22	0,2993
P-P3	0,64	2,17	0,7725
P-P4	4,01	1,90	0,0614
P-P5	-7,94	7,16	0,2934
P-P6	6,57	1,85	0,0052
P-P7	2,95	1,89	0,1506
P-P8	5,27	1,83	0,0164
Significância do modelo (P): 0,0591			
R² do modelo: 0,720			

Tabela 4.62: Ajuste do modelo linear para absorção de água (1240°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	-4,25	3,54	0,2579
P-I1	5,35	3,26	0,1313
P-P1	-1,24	1,77	0,5001
P-P2	-1,59	1,99	0,4434
P-P3	1,03	1,94	0,6058
P-P4	3,31	1,70	0,0807
P-P5	-8,30	6,41	0,2248
P-P6	5,21	1,65	0,0102
P-P7	2,48	1,69	0,1733
P-P8	3,76	1,64	0,0448
Significância do modelo (P): 0,0897			
R² do modelo: 0,688			

Na avaliação das propriedades pós-queima para porcelana, nota-se uma redução significativa nos valores de R² e na significância do modelo.

Para a absorção de água nas temperaturas de 1180°C e 1200°C, o modelo apresenta ainda significância com P menor que 0,05; já nas temperaturas de 1220°C e 1240°C, o modelo não apresenta significância. Neste caso, o P do modelo é maior que 0,05, indicando a necessidade de se trabalhar em região experimental mais restrita ou com modelos matemáticos mais complexos, como de interação ou quadráticos.

Além da falta de significância em maiores temperaturas, o modelo linear ajustado apresenta baixa capacidade preditiva, indicando que suas previsões não serão tão boas como as realizadas pelos modelos ajustados a faiança e ao grês.

A falta de significância observada no modelo também é observada nos termos que compõem o modelo. Não se pode afirmar com certeza como modificações no percentual da matéria-prima irão alterar a propriedade em estudo.

As matérias-primas com maior significância são os caulins P-P6, P-P7 e P-P8, materiais bastante refratários, com coeficientes positivos para a absorção de água. Caso os coeficientes apresentassem significância, poder-se-ia dizer que os materiais P-F1 e P-P5 são os mais fundentes, com valores negativos de coeficientes para absorção de água. Nas Tabelas 4.63 a 4.66, são mostrados os modelos ajustados para retração linear de queima. Da mesma maneira que observado na absorção de água o R^2 e a significância do modelo são baixas principalmente em altas temperaturas.

Tabela 4.63: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	7,32	3,21	0,0455
P-I1	4,44	2,95	0,1631
P-P1	12,61	1,60	0,0000
P-P2	11,99	1,80	0,0001
P-P3	10,16	1,76	0,0002
P-P4	6,52	1,54	0,0018
P-P5	6,23	5,81	0,3083
P-P6	3,03	1,50	0,0704
P-P7	4,61	1,53	0,0133
P-P8	3,30	1,48	0,0503
Significância do modelo (P): 0,0301			
R^2 do modelo: 0,763			

Tabela 4.64: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1200°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	9,00	3,05	0,0146
P-I1	4,54	2,81	0,1372
P-P1	12,50	1,52	0,0000
P-P2	10,94	1,71	0,0001
P-P3	9,79	1,67	0,0002
P-P4	6,83	1,47	0,0009
P-P5	6,81	5,53	0,2464
P-P6	4,25	1,42	0,0137
P-P7	5,69	1,46	0,0030
P-P8	4,78	1,41	0,0070
Significância do modelo (P): 0,0492			
R² do modelo: 0,732			

Tabela 4.65: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1220°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	8,21	4,61	0,1052
P-I1	6,93	4,24	0,1333
P-P1	12,50	2,30	0,0003
P-P2	9,72	2,59	0,0037
P-P3	8,87	2,52	0,0056
P-P4	8,33	2,22	0,0037
P-P5	6,32	8,35	0,4662
P-P6	5,92	2,15	0,0204
P-P7	5,88	2,21	0,0237
P-P8	5,99	2,13	0,0185
Significância do modelo (P): 0,6927			
R² do modelo: 0,389			

Tabela 4.66: Ajuste do modelo linear para retração linear de queima (1240°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	6,37	3,87	0,1310
P-I1	6,83	3,56	0,0843
P-P1	11,36	1,93	0,0002
P-P2	7,38	2,17	0,0068
P-P3	7,55	2,12	0,0052
P-P4	7,21	1,86	0,0031
P-P5	5,62	7,02	0,442
P-P6	7,57	1,81	0,0019
P-P7	6,93	1,85	0,0039
P-P8	7,61	1,79	0,0017
Significância do modelo (P): 0,6300			
R² do modelo: 0,417			

Os modelos ajustados para as temperaturas de 1220°C e 1240°C não apresentam significância. Há, nesses casos, a necessidade de trabalhar-se com modelos mais complexos ou em diferentes regiões experimentais. Esta falta de ajuste está associada à grande fundência das massas, fazendo com que muitas já estivessem expandindo acima de 1200°C.

Pode-se observar, nos coeficientes que compõem o modelo, que as massas estão expandindo, pois à medida que a temperatura aumenta, os coeficientes diminuem mostrando que a retração diminui. Entre os coeficientes com significância, o material com maior influência sobre a retração linear é o P-P1, argila que apresenta em sua composição química óxidos fundentes como o magnésio e potássio.

Os materiais com menor influência sobre a retração linear são os caulins, P-P5, P-P6 e P-P7, materiais com baixos percentuais de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos. Estas conclusões condizem com o observado na caracterização individual das matérias-primas.

Para encerrar a avaliação do diagrama de gresificação para porcelana, será avaliada a densidade aparente pós-queima. Nas Tabelas 4.67 a 4.70, são mostrados os modelos ajustados para esta propriedade.

Tabela 4.67: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1180°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	2,714	0,228	0,0000
P-I1	2,748	0,209	0,0000
P-P1	2,858	0,114	0,0000
P-P2	2,930	0,128	0,0000
P-P3	2,830	0,125	0,0000
P-P4	2,481	0,110	0,0000
P-P5	3,360	0,412	0,0000
P-P6	2,270	0,106	0,0000
P-P7	2,417	0,109	0,0000
P-P8	2,371	0,105	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0265			
R² do modelo: 0,770			

Tabela 4.68: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1200°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	2,813	0,209	0,0000
P-I1	2,818	0,192	0,0000
P-P1	2,841	0,104	0,0000
P-P2	2,852	0,117	0,0000
P-P3	2,773	0,114	0,0000
P-P4	2,522	0,101	0,0000
P-P5	3,332	0,378	0,0000
P-P6	2,366	0,097	0,0000
P-P7	2,496	0,100	0,0000
P-P8	2,488	0,097	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0392			
R² do modelo: 0,747			

Tabela 4.69: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1220°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	2,735	0,285	0,0000
P-I1	2,917	0,262	0,0000
P-P1	2,790	0,142	0,0000
P-P2	2,682	0,160	0,0000
P-P3	2,670	0,156	0,0000
P-P4	2,525	0,137	0,0000
P-P5	3,283	0,515	0,0001
P-P6	2,530	0,133	0,0000
P-P7	2,565	0,136	0,0000
P-P8	2,606	0,132	0,0000
Significância do modelo (P): 0,4713			
R² do modelo: 0,484			

Tabela 4.70: Ajuste do modelo linear para densidade aparente pós-queima (1240°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	2,627	0,318	0,0000
P-I1	2,937	0,292	0,0000
P-P1	2,716	0,159	0,0000
P-P2	2,516	0,178	0,0000
P-P3	2,562	0,174	0,0000
P-P4	2,509	0,153	0,0000
P-P5	3,288	0,576	0,0002
P-P6	2,664	0,148	0,0000
P-P7	2,637	0,152	0,0000
P-P8	2,752	0,147	0,0000
Significância do modelo (P): 0,6563			
R² do modelo: 0,406			

Nas temperaturas de 1180°C e 1200°C, pode-se observar modelos com bom ajuste, com valores de R² próximos a 1. Além disso, os modelos apresentam significância, com P do modelo sendo menor que 0,05. Modelos com estas características apresentam boa capacidade preditiva e não há a necessidade de modelos mais complexos. Nas temperaturas de 1220° e 1240°C, nota-se modelos com baixo valor de R² e com falta de significância (P do modelo maior que 0,05), indicando a necessidade de ajustes com modelos mais complexos ou o estudo realizado em outras regiões experimentais.

O material que mais densifica as massas é o P-P5, devido à sua elevada fundência, causada pela presença de álcalis. Outro material com altos coeficientes para a densidade é o P-I1, o que se deve à alta densidade real que a alumina apresenta.

Na Tabela 4.71, é mostrado o modelo ajustado para a resistência mecânica pós-queima, de corpos-de-prova queimados na temperatura de 1240°C.

Tabela 4.71: Modelo ajustado para resistência mecânica pós-queima (1240°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	1017,3	431,5	0,0401
P-I1	1389,3	396,8	0,0057
P-P1	1278,2	215,4	0,0001
P-P2	1091,4	242,1	0,0011
P-P3	1088,4	236,3	0,0010
P-P4	890,9	207,6	0,0016
P-P5	2432,1	781,4	0,0110
P-P6	735,7	201,3	0,0044
P-P7	740,8	206,5	0,0050
P-P8	676,5	199,7	0,0069
Significância do modelo (P): 0,2495			
R² do modelo: 0,584			

Por ser uma propriedade que varia muito, devido a defeitos no interior do corpo-de-prova cerâmico, aliado a alta temperatura de queima das massas, o valor de R2 para o modelo ajustado foi baixo, indicando que a capacidade preditiva do modelo não é boa. O modelo não apresenta significância (P do modelo é maior que 0,05), indicando a necessidade de trabalhar-se com modelos mais complexos.

Quanto à significância dos coeficientes que compõem o modelo, nota-se que todos são significantes, com P menor que 0,05.

Ao avaliar-se a influência do termo sobre a resistência mecânica, nota-se o alto coeficiente do material P-P5. Este alto valor deve-se à elevada fundência do material. O P-I1 também apresenta alto valor de coeficiente. Por ser um material inerte, ele atua como partículas dispersas reforçando a matriz do corpo-de-prova.

Os materiais mais refratários, como os caulins P-P6, P-P7 e P-P8 e a argila caulínica P-P4, atuam reduzindo a resistência mecânica na temperatura de 1240°C, pois tornam bastante poroso o corpo-de-prova.

Na Tabela 4.72, é apresentado o modelo ajustado para deformação pirop lástica das massas queimadas a temperatura de 1240°C, propriedade de grande importância devido ao formato das peças porcelânicas.

Tabela 4.72: Modelo ajustado para deformação pirop lástica (1240°C).

Termo	Coefficiente	Desvio-padrão	P
P-F1	36,10	2,00	0,0000
P-I1	13,29	1,84	0,0000
P-P1	12,56	1,00	0,0000
P-P2	17,82	1,12	0,0000
P-P3	19,19	1,10	0,0000
P-P4	10,65	0,96	0,0000
P-P5	22,27	3,63	0,0001
P-P6	-8,33	0,93	0,0000
P-P7	-3,70	0,96	0,0031
P-P8	-10,48	0,93	0,0000
Significância do modelo (P): 0,0000			
R² do modelo: 0,993			

O modelo ajustado para deformação pirop lástica apresenta alta capacidade preditiva com valor de R² próximo a 1 e alta significância P do modelo menor que 0,05.

Quanto aos termos que compõem o modelo, todos apresentam significância. Avaliando-se os coeficientes, nota-se que o feldspato P-F1 é o material que mais aumenta a deformação pirop lástica, seguido pela argila P-P5. Ambos os materiais formam quantidades elevadas de fase líquida durante a queima, causando a deformação do corpo-de-prova.

Os caulins atuam reduzindo a deformação, devido à baixa fundência aliada provavelmente à formação de fases cristalinas que dificultam a deformação pirop lástica das massas.

A maioria dos modelos ajustados para porcelana não apresentou boa capacidade preditiva. Apesar deste resultado negativo, serão avaliadas as previsões realizadas.

4.3.4 EXPERIMENTOS DE VERIFICAÇÃO

Com a finalidade de avaliar-se a capacidade preditiva dos modelos, duas massas foram processadas, respeitando os limites de cada matéria-prima e os parâmetros

estipulados para esta tipologia. Na Tabela 4.73 são mostradas as duas massas utilizadas como experimento de verificação dos modelos ajustados.

Tabela 4.73: Massas para verificação da capacidade preditiva dos modelos para porcelana.

Matéria-prima	Percentual em massa (%)	
	P-V5	P-V6
P-F1	20	20
P-I1	45	45
P-P1		
P-P2	20	
P-P3		
P-P4		17,5
P-P5		2,5
P-P6		
P-P7		15
P-P8	15	

Na Tabela 4.74, são mostrados para a formulação P-V5, os valores previstos pelos modelos, os medidos experimentalmente e a variação entre eles, que é a diferença entre o valor medido e o previsto (previsto – medido). Não se apresenta esta diferença em forma percentual, pois em algumas propriedades que serão avaliadas adiante o valor do previsto ou do medido é igual a zero.

Observando-se os dados previstos e os medidos experimentalmente, nota-se uma diferença grande entre eles, principalmente em temperaturas de queima iguais ou superiores a 1220°C. Esta diferença comprova o baixo R^2 dos modelos que indicava baixa capacidade preditiva dos mesmos.

Comparando-se as variações obtidas na porcelana com as obtidas no grês e na faiança, pode-se notar o melhor ajuste dos modelos para as duas primeiras tipologias estudadas.

Nas duas massas, P-V5 e P-V6, as previsões não são boas, com variações grandes entre previsto e medido experimentalmente.

Tabela 4.74: Resultados massa de verificação P-V5.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	2,229	2,179	0,050
Absorção de água 1180°C (%)	2,07	2,64	-0,57
Absorção de água 1200°C (%)	1,69	1,56	0,13
Absorção de água 1220°C (%)	1,12	0,45	0,67
Absorção de água 1240°C (%)	1,14	0,09	1,05
Retração linear de queima 1180°C (%)	7,41	7,72	-0,31
Retração linear de queima 1200°C (%)	7,62	8,24	-0,62
Retração linear de queima 1220°C (%)	7,89	8,71	-0,82
Retração linear de queima 1240°C (%)	7,24	9,21	-1,97
Densidade aparente pós-queima 1180°C (g/cm ³)	2,705	2,724	-0,019
Densidade aparente pós-queima 1200°C (g/cm ³)	2,732	2,776	-0,044
Densidade aparente pós-queima 1220°C (g/cm ³)	2,711	2,819	-0,108
Densidade aparente pós-queima 1240°C (g/cm ³)	2,682	2,865	-0,183
Resistência mecânica a flexão pós-queima (kgf/cm ²)	1019,1	1316,1	-297,0
Deformação pirolástica (mm)	10,25	8,87	1,38

Os valores previstos e medidos para a massa P-V6 são mostrados na Tabela 4.75.

Para trabalhar-se com delineamentos experimentais, a fim de ajustar-se modelos matemáticos para a tipologia porcelana, há a necessidade de cuidado especial na determinação da região de trabalho, de modo a se evitar massa excessivamente queimada onde os poros estejam expandindo. Observou-se que a presença de massas com estas características prejudica o ajuste do modelo e a capacidade preditiva do mesmo.

Outra possibilidade ao trabalhar-se com porcelanas é a utilização de modelos mais complexos, de maior grau. Estes podem apresentar melhor ajuste, porém sua aplicação pode ser inviável devido à quantidade de massas a serem processadas e dificuldade de interpretação dos mesmos.

Tabela 4.75: Resultados massa de verificação P-V6.

Propriedade	Previsto	Medido	Varição
Densidade aparente a seco (g/cm ³)	2,238	2,189	0,049
Absorção de água 1180°C (%)	3,91	5,51	-1,60
Absorção de água 1200°C (%)	3,13	1,77	1,36
Absorção de água 1220°C (%)	2,40	1,93	0,47
Absorção de água 1240°C (%)	2,13	0,09	2,04
Retração linear de queima 1180°C (%)	5,59	5,36	0,23
Retração linear de queima 1200°C (%)	6,25	5,56	0,69
Retração linear de queima 1220°C (%)	7,20	6,28	0,92
Retração linear de queima 1240°C (%)	6,89	8,44	-1,55
Densidade aparente pós-queima 1180°C (g/cm ³)	2,582	2,527	0,055
Densidade aparente pós-queima 1200°C (g/cm ³)	2,643	2,728	-0,085
Densidade aparente pós-queima 1220°C (g/cm ³)	2,674	2,769	-0,095
Densidade aparente pós-queima 1240°C (g/cm ³)	2,684	2,809	-0,125
Resistência mecânica a flexão pós-queima (kgf/cm ²)	1035,2	1207,9	-172,7
Deformação pirolástica (mm)	10,00	9,07	0,93

Para trabalhar-se com delineamentos experimentais, a fim de ajustar-se modelos matemáticos para a tipologia porcelana, há a necessidade de cuidado especial na determinação da região de trabalho, de modo a se evitar massa excessivamente queimada onde os poros estejam expandindo. Observou-se que a presença de massas com estas características prejudica o ajuste do modelo e a capacidade preditiva do mesmo.

Outra possibilidade ao trabalhar-se com porcelanas é a utilização de modelos mais complexos, de maior grau. Estes podem apresentar melhor ajuste, porém sua aplicação pode ser inviável devido à quantidade de massas a serem processadas e dificuldade de interpretação dos mesmos.

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS TIPOLOGIAS

O ajuste dos modelos, através da significância do modelo (P), e a capacidade preditiva (R^2) das três tipologias serão comparados a fim de se observar- tendências e necessidades de utilização de modelos mais complexos que o linear utilizado.

Não será realizado comparativo entre o modelo ajustado para resistência mecânica a seco e resistência mecânica pós-queima, pois estas propriedades não foram medidas para todas as tipologias.

Na Tabela 4.76 são mostrados os valores de R^2 em função da tipologia cerâmica com que se está trabalhando para a densidade aparente a seco.

Tabela 4.76: Valores de R^2 para densidade aparente a seco.

Densidade Aparente a Seco	
Tipologia	R^2
Faiança	0,950
Grês	0,855
Porcelana	0,882

Não se consegue notar nenhuma tendência nos valores, do tipo aumento de complexidade de reações na tipologia *versus* diminuição do valor de R^2 . Isto provavelmente devido ao processo de conformação adotado ser semelhante entre as tipologias e as pressões utilizadas também semelhantes. Esta inexistência de tendência também pode ser observada na Tabela 4.77 onde são mostrados os valores da significância do modelo (P) em função da tipologia.

Tabela 4.77: Variação da significância do modelo (P) para densidade aparente a seco.

Densidade Aparente a Seco	
Tipologia	P
Faiança	0,0000
Grês	0,0107
Porcelana	0,0014

Para as propriedades avaliadas no diagrama de gresificação, observa-se claramente e relação entre complexidade da tipologia e reação com o ajuste do modelo,

tanto para R^2 quanto para P do modelo. Também se consegue observar uma relação entre temperatura de queima e ajuste do modelo.

Na Figura 4.1 é mostrada a variação de R^2 em função da tipologia e temperatura de queima, para a absorção de água. Pode-se observar que a medida em que a temperatura de queima aumenta, há uma redução no valor do R^2 , indicando a diminuição da capacidade preditiva do modelo.

Quanto maior a temperatura, menor a absorção de água e maior a quantidade de novas fases se formam aumentando a complexidade de reação do sistema e fazendo com que haja a necessidade de trabalhar-se em regiões experimentais menores ou com modelos de maior grau.

A piora do ajuste do modelo linear em função da temperatura de queima também pode ser evidenciada através da significância do modelo que é apresentada na Figura 4.2. Observa-se que em baixas temperaturas, para a faiança e o grês, o valor de P é menor que 0,05, à medida que a temperatura de queima aumenta, o valor de P aumenta sendo maior que 0,05 a 1220°C e 1240°C.

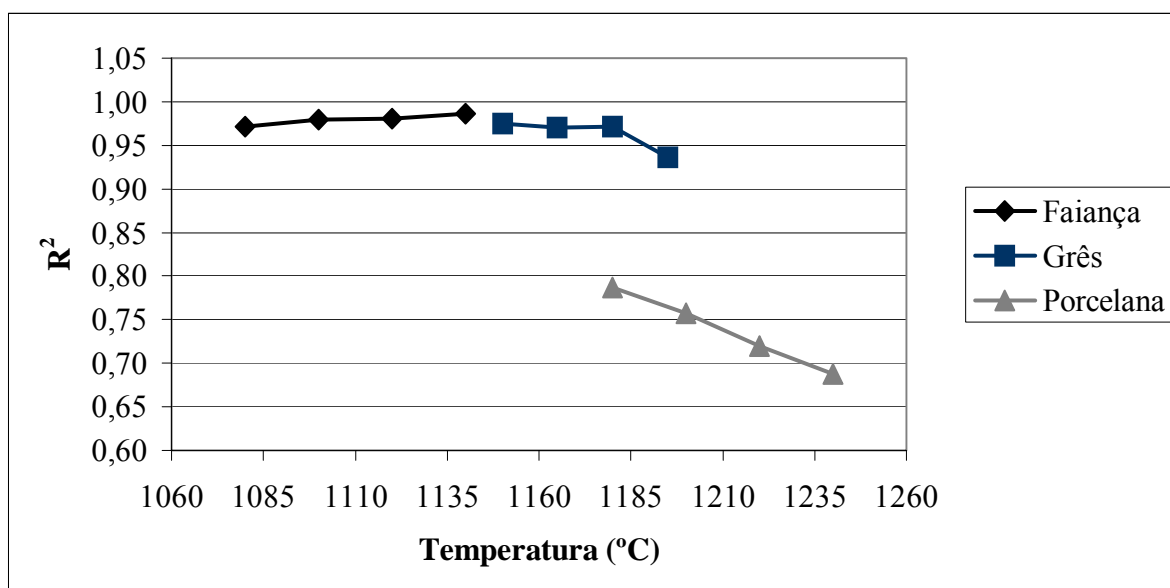


Figura 4.1: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para absorção de água.

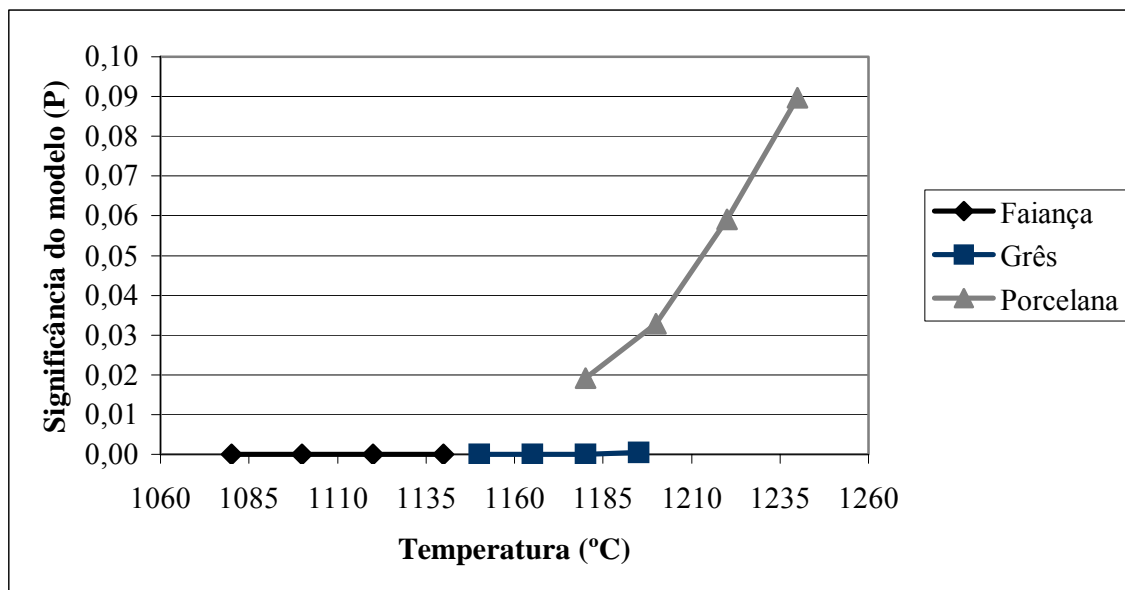


Figura 4.2: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para absorção de água.

O mesmo comparativo realizado para absorção de água das três tipologias foi realizado para retração linear de queima e densidade aparente pós queima.

Na Figura 4.3 é mostrada a variação de R^2 em função da temperatura e tipologia para a retração linear de queima.

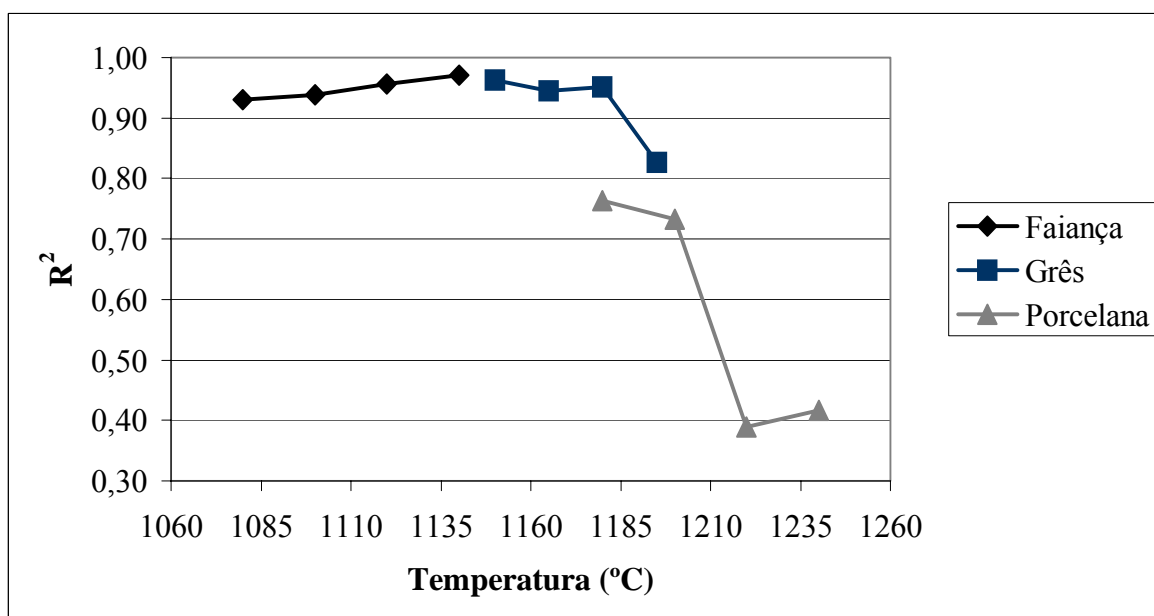


Figura 4.3: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para retração linear de queima.

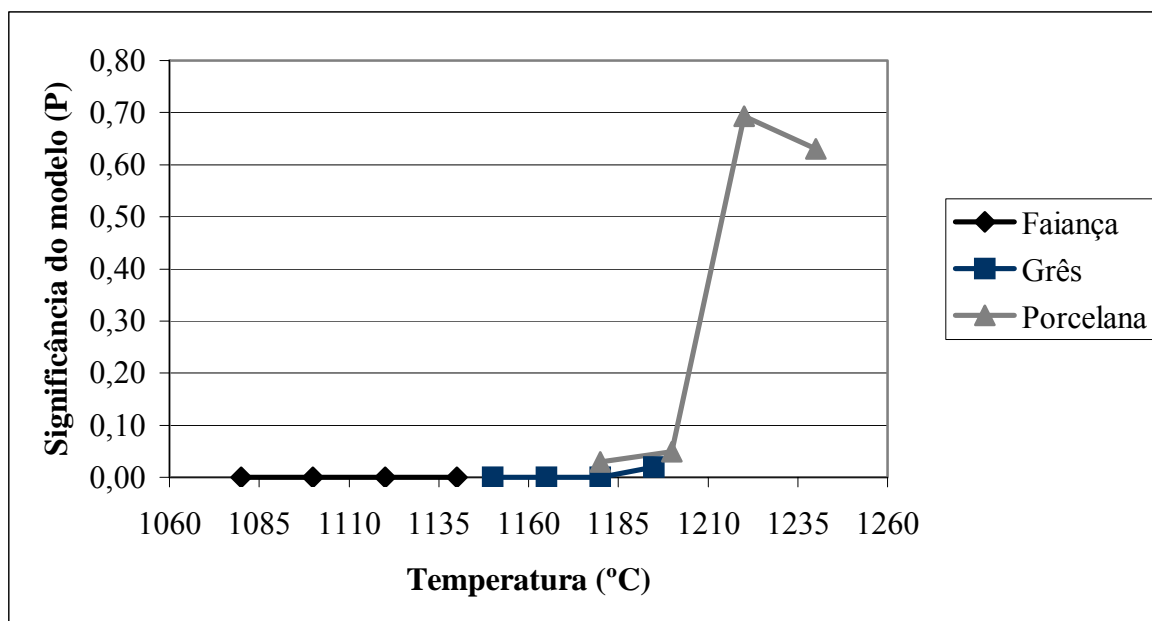


Figura 4.4: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para retração linear de queima.

Em temperaturas baixas, observa-se bom ajuste com valor de R^2 próximo a 1 e à medida que a temperatura de queima aumenta R^2 tende a diminuir indicando uma diminuição na capacidade preditiva do modelo ajustado.

A tendência de piora do ajuste do modelo linear para retração linear de queima em função da temperatura pode ser evidenciada também na Figura 4.4 onde é mostrada a variação da significância do modelo (P) em função da temperatura.

Os gráficos que melhor mostram a variação do ajuste do modelo linear em função da temperatura e tipologia são os para densidade aparente pós queima.

Na Figura 4.5 é mostrada a evolução do ajuste em função da temperatura de queima através do R^2 do modelo ajustado para densidade aparente.

Nota-se claramente que em baixas temperaturas tem-se ajustes bons com valores de R^2 próximos a 1; à medida que a temperatura de trabalho aumenta, há uma redução no valor de R^2 .

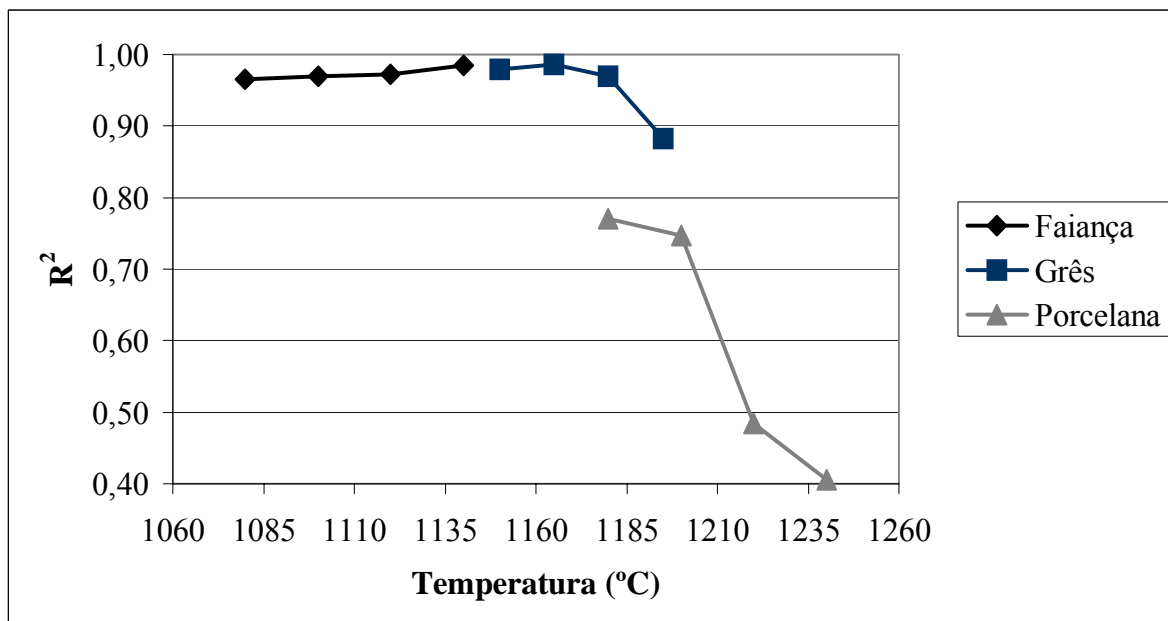


Figura 4.5: Variação de R^2 em função da temperatura de queima e tipologia para densidade aparente pós queima.

Ao avaliar-se a significância do modelo (P), Figura 4.6, observa-se também que em elevadas temperaturas há uma falta de ajuste do modelo linear havendo a necessidade de trabalhar-se com modelos de maior grau ou regiões experimentais menores.

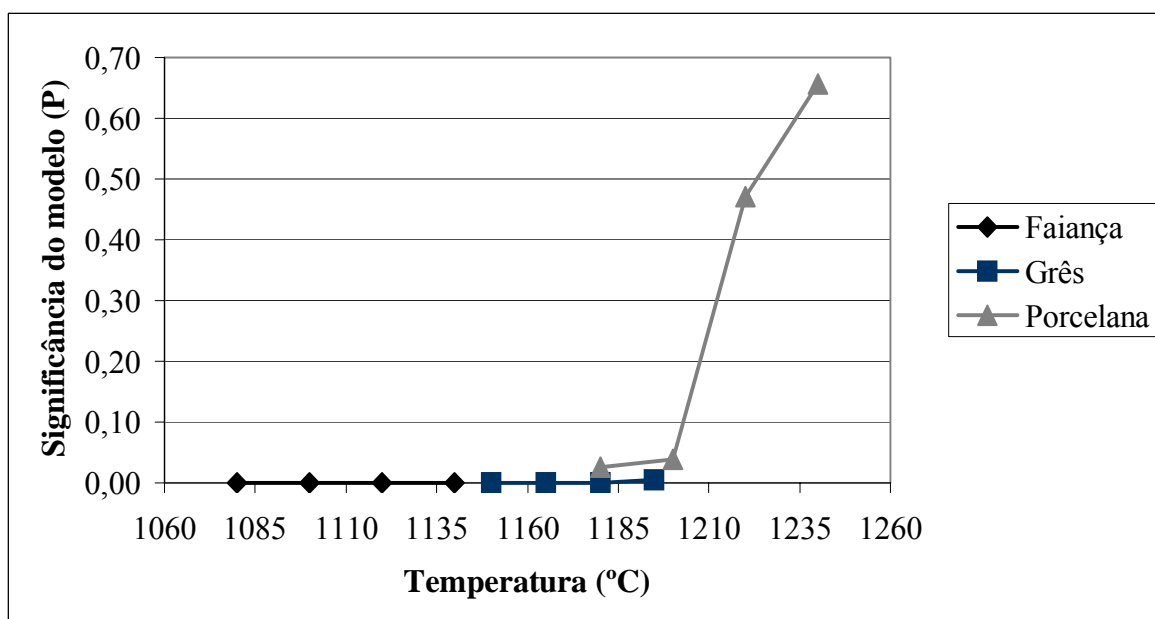


Figura 4.6: Variação da significância do modelo (P) em função da temperatura de queima e tipologia para densidade aparente pós queima.

A deformação pirolástica das massas foi avaliada em uma única temperatura por tipologia e não se observou variação ou tendência entre as tipologias.

5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho, a respeito da utilização de delineamento estatístico de misturas no estudo e otimização de massas cerâmicas propiciaram as conclusões a seguir descritas.

Faiança:

- Os modelos lineares ajustados à tipologia faiança apresentaram alta significância, com valores de P para o modelo menores que 0,05, e alto poder preditivo, com valores de R^2 próximos a 1; isso indica que não há necessidade de trabalhar-se com modelos mais complexos, desde que a região experimental seja corretamente determinada.
- A capacidade preditiva dos modelos lineares ajustados para a faiança é realmente boa, uma vez que as formulações de verificação apresentaram valores medidos próximos aos estimados pelos modelos.

Grês:

- Para a tipologia grês, nas propriedades a seco e em baixas temperaturas de queima, o modelo linear apresenta bom ajuste, com valores elevados de R^2 ; em temperaturas mais elevadas, o R^2 apresenta tendência a diminuir, porém não se observa falta de ajuste do modelo aos dados experimentais.
- Os valores de R^2 elevados para o grês se traduziram em previsões de boa qualidade; os resultados previstos pelos modelos são próximos aos medidos experimentalmente.

Porcelana:

- Os modelos lineares ajustados à tipologia porcelana apresentam qualidade de ajuste razoável nas temperaturas iniciais de queima e má nas temperaturas altas, com R^2 baixo e P do modelo maior que 0,05; esta baixa qualidade no ajuste para a porcelana deve-se ao aumento das reações entre matérias-primas e grande quantidade de massas de elevada fundência que se apresentam expandindo acima de 1200°C.

- A baixa qualidade no ajuste para a porcelana traduz-se em previsões de má qualidade com valores observados muito distantes dos previstos pelos modelos.

Geral:

- A piora do ajuste dos modelos lineares em elevadas temperaturas mostra uma tendência de aumento da complexidade de reações entre as matérias-primas.
- A fim de conseguir-se modelos lineares bem ajustados aos dados experimentais, há a necessidade de trabalhar-se com regiões experimentais restritas, com pequenas faixas de variação das matérias-primas, principalmente em se tratando de tipologias com volume grande de reações durante a queima.
- Deve-se evitar, no delineamento dos experimentos, regiões de trabalho com massas excessivamente queimadas e outras refratárias; regiões com estas características podem se converter em modelos mal ajustados.
- Há uma relação entre ajuste do modelo e temperatura de queima das massas: à medida que se aumenta a temperatura, diminui a qualidade do ajuste, devido ao aumento da interação entre as matérias-primas.

A utilização de modelo linear no estudo de formulações cerâmicas mostra-se promissor, havendo a necessidade da correta determinação das regiões de trabalho, principalmente em tipologias de alto grau de reação e formação de fases líquidas durante a queima e com grande número de matérias-primas compondo as mesmas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da melhoria dos ajustes e da qualidade preditiva quando da utilização de delineamentos, visando-se o ajuste de modelos mais complexos como o quadrático ou cúbico.
- Estudo da viabilidade da utilização de sistemas como redes neurais na etapa de formulação de massas cerâmicas.
- Investigação do tipo de reações que ocorrem entre as matérias-primas em altas temperaturas de queima, que levam a falta de ajuste de modelos lineares.
- Verificação do ajuste de modelos lineares a outras propriedades dos materiais cerâmicos, como coeficiente de dilatação térmica, resistência ao ataque químico, resistência à abrasão, expansão por umidade, entre outras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORÓS, J.L.; SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEM, J.; SANZ,V.; MONZÓ, M. **Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas.** Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817:** placas cerâmicas para revestimento – classificação. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818:** placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.** 1.ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, 1997.

BARBETTA, P.A. **Construção de modelos para medias e variâncias na otimização experimental de produtos e processos.** Florianópolis, 1998. 246p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.

BARROS NETO, B. et al. **Planejamento e otimização de experimentos.** 2.ed. Campinas: Unicamp, 1996.

BOSCHI, A.O.; ZAUBERAS, R.T. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos – Parte I. **Cerâmica Industrial**, v.9, n.5/6, p.25-8, set./dez. 2004.

BOSCHI, A.O.; ZAUBERAS, R.T. Avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para produtos cerâmicos – Parte II. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.1, p.15-22, jan./fev. 2005.

CHINELATTO, A.L.; SOUZA, D.P.F. Porcelanas elétricas aluminosas: Parte I – Revisão da literatura. **Cerâmica**, v.50, p.62-68, 2004.

CORNELL, J.A. **Experiments with mixtures: designs, models, and analysis of mixture data**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CORREIA, S.L. **Desenvolvimento de metodologia de formulação de massas cerâmicas triaxiais utilizando delineamento de misturas e otimização**. Florianópolis, 2003. 140p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina.

EMILIANI, G.P.; CORBARA, F. **Tecnología ceramica: le materie prime**. 2.ed. v.3 Faenza: Grupo Editoriale Faenza Editrice, 2001..

GOMES, C.M.; REIS, J.P.; CORREIA, S.L.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D. Influência de diferentes tipos de silicato de sódio em composiciones de cerâmicas triaxiales utilizando um planteamiento de diseño de mezclas. Pos – 79. **QUALICER 2004**, Castellón.

MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros** 2.ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros técnicos e científicos editora S.A., 2003.

OBERMILLER, D.J. Tips on JMP[®]ing into mixture experimentation. In: ANNUAL SAS USER'S GROUP INTERNATIONAL CONFERENCE, 1., Cary, 1996. **Proceedings**. SAS Institute Inc, p.799-804.

OLIVEIRA, A.P.N. Tecnologia de fabricação de revestimento cerâmicos. **Cerâmica industrial**. v.5, n.6, p.37-47, nov./dez. 2000.

REED, J.S.; **Principles of ceramics processing**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

